



Croissance et magnétisme de nano-alliages $\text{Co}(x)\text{Pt}(1-x)$ supportés

Nicolas Moreau

► To cite this version:

Nicolas Moreau. Croissance et magnétisme de nano-alliages $\text{Co}(x)\text{Pt}(1-x)$ supportés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . tel-00574364

HAL Id: tel-00574364

<https://theses.hal.science/tel-00574364>

Submitted on 7 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique
(  cole doctorale 397 – Physique et chimie des matériaux)

Présentée par

M. Nicolas MOREAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Croissance et magnétisme de nano-alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ supportés

soutenue le 30 novembre 2010

devant le jury composé de :

| | |
|-----------------------------------|---------------------|
| M. Harald Brune | Examineur |
| M ^{me} Véronique Dupuis | Rapporteur |
| M ^{me} Hélène Magnan | Examineur |
| M. Massimiliano Marangolo | Examineur |
| M ^{me} Christine Mottet | Rapporteur |
| M. Vincent Repain | Membre invité |
| M ^{me} Sylvie Rousset | Encadrant de thèse |

Remerciements

Après trois années passées à préparer ma thèse, c'est avec plaisir qu'arrive le moment des remerciements, occasion d'exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des personnes m'ayant permis de réaliser ce travail et d'en sortir enrichi tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie Massimiliano Marangolo d'avoir assumé la présidence de mon jury de soutenance, Véronique Dupuis et Christine Mottet pour avoir lu et jugé scrupuleusement ce travail comme rapporteuses. Merci également à Hélène Magnan et Harald Brune d'avoir accepté de participer à ce jury.

Bien que ces trois années furent consacrées à l'étude de nanostructures magnétiques, j'ai bien peur (et cela m'est regrettable) que la foule de détails sur le sujet patiemment accumulés, finissent par s'échapper de ma mémoire ; gageons que je me souviendrai des principaux résultats et analyses dans les années à venir. Il est par contre assuré, que je conserverai à l'esprit les rencontres que ma venue quotidienne au laboratoire m'a permis de réaliser.

Les résultats obtenus au cours de ma thèse sont le fruit d'une collaboration avec de nombreuses personnes au premier rang desquelles figurent mes encadrants Sylvie et Vincent. Sylvie, qui a su rester d'une grande disponibilité et suivre l'avancée de mes travaux malgré ses obligations très prenantes de directrice de laboratoire, ton énergie et ta vision résolument optimiste font que mes rares petits moments de doute n'ont jamais bien duré. Merci bien évidemment à Vincent qui m'a accompagné au quotidien, personne n'a plus contribué au bon déroulement de ma thèse. Ton exigence et ta franchise dans l'évaluation de mes travaux associés à ta grande compétence scientifique ont indéniablement permis d'améliorer la qualité de ce travail. J'ai également apprécié la façon dont tu m'as encadré, me laissant toujours une grande autonomie. Bien que moins confortable qu'un encadrement directif et balisé, celui-ci m'a permis de développer plus avant mon sens des responsabilités et de l'initiative et plus largement de sortir grandi de cette expérience. Ses trois années passées à travailler ensemble t'ont permis de bien me connaître, et ma prise en compte de tes conseils sera (comme ce mot que tu m'as appris en début de thèse) immarcescible.

J'adresse mes remerciements à Cyril, pour s'être toujours montré disponible

pour suivre mon travail et sans qui la salle de manip perdrait notoirement en efficience.

Je tiens à remercier Jérôme qui a réalisé avec moi les expériences de STM/STS sur le LT-STM. Ta disponibilité et ta gentillesse sont d'une espèce rare.

Je souhaite également remercier chaleureusement Jean pour s'être autant impliqué et m'avoir permis de mieux comprendre les fondements théoriques régissant le magnétisme des alliages.

Merci à Yann pour ta grande curiosité, j'ai apprécié chacune de nos conversations.

Hervé et Christine de l'IPCMS, ce fut toujours un plaisir d'aller vous retrouver à Strasbourg pour lancer des calculs depuis le petit bureau d'Hervé encerclés de multiples unités centrales surchauffées. Le chapitre sur les simulations numériques ne serait pas ce qu'il est sans vous et la grande disponibilité d'Hervé pour répondre à mes assaillantes questions. Soyez assurés de toute ma reconnaissance.

Merci aussi à Fabrice, Philippe et Júlio Cezar qui ont participé aux mesures XMCD à l'ESRF ainsi qu'à leur dépouillement.

J'adresse tout ma gratitude à Stanislas, ancien thésard et maintenant collaborateur régulier de l'équipe, nombre de mes résultats ont pour fondements les briques posées pendant ta thèse.

Enfin, merci aux différents stagiaires passés dans l'équipe STM et avec lesquelles j'ai travaillé : Alexandre, Augustin, Alexandre et Matteo.

Au-delà des personnes avec lesquelles j'ai travaillé, d'autres ont permis de créer une ambiance très agréable et font que ces trois années resteront pour moi inoubliables.

Merci aux thésards, stagiaires et post-docs qui ont supporté mes bons comme mes moins bons côtés dans le bureau 645 B : Ludivine, semi-voisine de bureau, partenaire indispensable d'inextinguibles papotages et meilleure cliente de ma société de « dépannage informatique » ; Pauline pour ta sympathie, l'attention que tu sais apporter avec tant de délicatesse à ton entourage ainsi que ton assistance en tout genre (fourniture de friandises diverses et variées, réveil-matin, ravitaillement en denrées alimentaires) ; Sébastien pour avoir partager avec moi de nombreuses soirées (et nuits) en tête-à-tête, « coincés » chacun devant notre écran dans un coin de ce grand bureau pendant les mois de rédaction. Ce partenariat n'a peut-être pas été le plus bénéfique en terme d'efficacité mais a apporté une convivialité qui fait que je ne garderai pas un souvenir si terrible de cette période exigeante. Je t'attends toujours pour terminer l'ensemble des débats en cours et j'ai encore fourbi mes arguments ! Shruti, ta thèse s'est déroulée en parallèle de la mienne dans l'équipe STM et malgré de nombreux moments où le découragement pouvait poindre (satanée fournaise !), tu n'as jamais renoncé. Je m'inspirerai de cette leçon de ténacité. Ta grande connaissance de l'histoire et la culture de ton pays m'ont

donné envie de découvrir un jour l'Inde. Paolo, le dicton énonçant que les français sont des italiens de mauvaise humeur ne fait qu'un honneur trop limité à ta bonne humeur sans failles. Pour avoir eu l'occasion de travailler avec toi, celle-ci s'accompagne d'un grand professionnalisme, ce qui fait de toi un collègue recherché. Mehrnoush, collègue depuis notre master, j'ai pu découvrir en toi une interlocutrice avec laquelle s'établissait une compréhension mutuelle sur de nombreux sujets.

Je voudrais aussi remercier des anciens thésards passés par ce thésarium : Hong, tu m'as permis de comprendre avec une année d'avance ce qu'allait être la période de rédaction. Notre rencontre a été pour moi (et je l'espère pour toi), l'occasion d'un passionnant échange culturel franco-chinois. Carole, tu m'as également précédé d'une année, merci pour ta gaieté, ta franchise et les nombreuses activités extra-labo. Merci aussi à Max, qui bien que n'étant pas vraiment un résident du 645 B, y a ses habitudes et m'a convié de nombreuses fois pour de sympathiques pauses thé dans son bureau avec l'équipe SQUAP. Merci également à Léo, David, Yannick, William, Robert, Luc, Alex, Maxence, Romain et beaucoup d'autres qui sont/étaient dans ce bureau, et font que l'ambiance y fut toujours mémorable.

Au delà du couloir, je souhaite exprimer ma reconnaissance à d'autres thésards et assimilés. Xavier dont il ne m'est pas immédiat de me souvenir de son rattachement au laboratoire, tant notre amitié se vit en dehors du laboratoire depuis maintenant plus d'un an. Quentin qui m'a permis de redécouvrir la course à pied et d'en évacuer l'image austère, forgée lors de mes séances d'EPS. Tu es parti aux US mais j'espère bien que tu vas encore entendre parler de moi un bon moment et que nous aurons l'occasion de courir un marathon ensemble ! Merci aussi à David, Simon, Pierre, mes condisciples du resto U : j'espère que tous mes futurs repas dans le cadre professionnel seront de tels moments de détente (et que la nourriture y sera un poil plus alléchante, si si David c'est possible) !

D'autres (pardon pour ceux que j'aurai oublié) ont également contribué à l'excellente ambiance entre thésards dans ce labo : Ariane, Alex, Aurore, Aurélie, Benjamin, Brice, Chris, Daria¹, Elsa, Erwann, Jean, Juan, Marc, Romain, Séb, Simone, Wilfried et last but not least, Anna.

Merci aussi à l'ensemble des permanents (chercheurs, enseignants-chercheurs, BIATOSS et ITA) de MPQ, je n'ai bien sûr pas interagi avec tous, mais ils ont fait que je n'ai pas souvenir de moments désagréables passés au laboratoire.

Je tiens à remercier pour leur présence permanente mes amis Il serait fastidieux de tous les citer, mais je ne doute pas qu'ils se reconnaîtront, vous savez ce que vous représentez pour moi !!!

Je remercie ma famille, dont ma sœur (et sa petite famille) qui me supporte depuis tant d'années. Je pense enfin à mes parents, il aurait été singulièrement

1. Malgré sa propre opposition à des remerciements envers des non-collaborateurs professionnels !

insuffisant de leur dédier ce manuscrit car ils risquent de ne pas en comprendre la « substantifique moelle » mais surtout car ma dette envers eux dépassent les mots.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 5 |
| 1 Thermodynamique, croissance et magnétisme du système (Co,Pt) | 7 |
| 1.1 Le système (Co,Pt) : du volume à la nanostructure | 7 |
| 1.1.1 Thermodynamique de (Co,Pt) en volume | 7 |
| 1.1.1.1 Paramètres thermodynamiques du cobalt et du platine | 8 |
| 1.1.1.2 Diagramme de phase de (Co,Pt) | 8 |
| 1.1.2 Nanoparticules de CoPt | 10 |
| 1.1.2.1 Introduction | 10 |
| 1.1.2.2 Les différentes techniques d'élaboration | 11 |
| 1.1.2.3 Thermodynamique de nanoparticules | 15 |
| 1.1.3 Croissance épitaxiale de nanostructures auto-organisées . . . | 16 |
| 1.1.3.1 Principes de la croissance sur surface | 16 |
| 1.1.3.2 Les surfaces nanostructurées | 21 |
| 1.1.3.3 Croissance de nanostructures auto-organisées | 23 |
| 1.1.3.4 Croissance de bimétalliques | 28 |
| 1.2 Anisotropie magnétique du système (Co,Pt) | 32 |
| 1.2.1 Rappels sur l'anisotropie magnétique | 32 |
| 1.2.1.1 Le magnétisme atomique | 32 |
| 1.2.1.2 L'origine de l'anisotropie magnétique | 33 |
| 1.2.1.3 Longueurs caractéristiques | 37 |
| 1.2.2 Le magnétisme dans les nanostructures et les systèmes alliés | 38 |
| 1.2.2.1 Effets de taille | 39 |
| 1.2.2.2 Effets d'alliage | 41 |
| 2 Méthodes expérimentales | 45 |
| 2.1 Dispositif expérimental | 45 |
| 2.1.1 Le bâti ultra-vide | 45 |
| 2.1.2 Réalisation des échantillons | 47 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.1.2.1 | Préparation des surfaces métalliques | 47 |
| 2.1.2.2 | Croissance par dépôts métalliques | 48 |
| 2.2 | Microscopie et spectroscopie par effet tunnel | 49 |
| 2.2.1 | Principe du STM | 49 |
| 2.2.2 | Applications | 51 |
| 2.3 | Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X | 53 |
| 2.3.1 | Principe | 54 |
| 2.3.2 | Détermination des moments magnétiques | 57 |
| 2.3.3 | Cycles d'aimantation | 58 |
| 3 | Croissance de nanostructures d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ par codéposition | 61 |
| 3.1 | Présentation générale du système | 61 |
| 3.2 | Méthodes de calibration | 62 |
| 3.2.1 | Évaluation du taux de couverture | 63 |
| 3.2.2 | Évaluation de la composition | 64 |
| 3.3 | Croissance organisée | 65 |
| 3.3.1 | Influence de la composition | 65 |
| 3.3.2 | Influence du taux de couverture | 67 |
| 3.3.3 | Discussion | 67 |
| 3.4 | Transition morphologique | 68 |
| 3.4.1 | Résultats expérimentaux | 69 |
| 3.4.2 | Modélisation pour un dépôt <i>statistique</i> | 70 |
| 3.4.3 | Évolution expérimentale en fonction du taux de couverture | 71 |
| 3.4.4 | Discussion | 72 |
| 3.5 | Structure atomique | 73 |
| 3.5.1 | Contrastes à grandes échelles | 73 |
| 3.5.2 | Résolution atomique sur les îlots | 74 |
| 3.6 | Conclusion | 76 |
| 4 | Étude par dynamique moléculaire de nanostructures $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ supportées | 77 |
| 4.1 | Présentation de la dynamique moléculaire | 77 |
| 4.2 | Potentiels utilisés | 78 |
| 4.2.1 | Modèle des liaisons fortes avec approximation du second moment | 78 |
| 4.2.2 | Ajustement des potentiels pour le système $\{\text{Co}, \text{Pt}, \text{Au}\}$ | 80 |
| 4.3 | Thermodynamique locale de nanostructures de Co et Pt | 81 |
| 4.4 | Dynamique de la transition morphologique | 83 |
| 4.5 | Étude énergétique des mécanismes de montée en deuxième couche | 87 |
| 4.6 | Conclusion | 90 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Magnétisme de nanostructures épitaxiées $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ | 91 |
| 5.1 | Présentation des échantillons étudiés | 91 |
| 5.2 | Détermination des moments magnétiques | 93 |
| 5.2.1 | Résultats expérimentaux | 93 |
| 5.2.2 | Analyse | 93 |
| 5.3 | Cycles d'aimantation | 95 |
| 5.3.1 | Influence de la température | 96 |
| 5.3.2 | Influence de l'orientation du champ magnétique | 97 |
| 5.4 | Simulations des cycles d'aimantation | 97 |
| 5.4.1 | Modèle du retournement de l'aimantation par rotation co- hérente | 97 |
| 5.4.2 | Modélisation de l'assemblée de nanoparticules | 98 |
| 5.4.3 | Astroïde de Stoner-Wohlfarth | 100 |
| 5.4.4 | Effets thermiques | 101 |
| 5.4.5 | Ajustement des courbes expérimentales | 103 |
| 5.5 | Discussion des résultats | 105 |
| 5.5.1 | Effet de percolation magnétique | 105 |
| 5.5.2 | Description de l'anisotropie par un modèle de paire | 109 |
| 5.6 | Conclusion | 117 |
| | Conclusion générale | 119 |
| A | Procédures d'analyse des images STM de codépôts $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ | 121 |
| A.1 | Mise à plat | 121 |
| A.2 | Seuillage | 121 |
| A.3 | Suppression des couronnes | 122 |
| | Bibliographie | 123 |

Introduction générale

Durant ce travail de thèse, je me suis intéressé à la croissance et aux propriétés magnétiques de nanostructures épitaxiées de l'alliage cobalt-platine. Nous avons choisi d'étudier ce matériau pour différentes raisons. Tout d'abord, cet alliage est largement utilisé depuis de nombreuses années pour l'enregistrement magnétique et sa très forte anisotropie magnétique dans sa phase ordonnée $L1_0$, non encore exploitée aujourd'hui, en fait un matériau prometteur pour des applications futures. Ensuite, cet alliage bimétallique « simple » a fait l'objet de nombreuses études théoriques et peut donc être considéré comme un matériau modèle pour la compréhension du lien entre les propriétés magnétiques et structurales dans un alliage.

La réalisation et l'étude d'objets nanométriques soulèvent des questions nouvelles, propres à cette échelle. Concernant la structure de l'alliage, on peut se demander si l'augmentation du rapport surface sur volume ne peut pas modifier la thermodynamique de l'alliage, comme par exemple la température de transition ordre-désordre, ou l'existence même d'une solution solide sur l'ensemble de la gamme de concentration. Il est également important d'étudier la cinétique de formation de ces objets pour comprendre comment la structure et la morphologie peuvent dépendre des paramètres expérimentaux (température, flux, temps,...). En ce qui concerne le magnétisme, la réduction de taille est associée à des comportements nouveaux comme le superparamagnétisme, c'est-à-dire l'influence de l'énergie thermique sur le renversement de l'aimantation. À une échelle plus microscopique, la diminution du nombre de liaisons interatomiques donne lieu à une augmentation du moment de spin et du moment orbital, phénomène bien compris dans les éléments simples mais encore peu étudié dans les alliages. L'importance des effets de polarisation induite sur des atomes non magnétiques est également une question d'actualité. Étonnamment, alors qu'un certain nombre de travaux ont porté sur l'étude structurale et/ou magnétique de nanostructures tridimensionnelles, il existe peu d'exemples de nanostructures d'alliages bimétalliques épitaxiées ce qui se rapproche pourtant le plus des matériaux utilisés pour l'enregistrement magnétique.

Les conditions d'épitaxie de la nanostructure avec le substrat peuvent pourtant

faire apparaître des questions nouvelles. L'état de contrainte de l'îlot peut, par exemple, modifier le diagramme de phase de l'alliage. De même, la cinétique des processus atomiques peut être modifiée. Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la croissance de nanostructures $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ sur la surface $\text{Au}(111)$. En effet, cette surface présente une reconstruction qui permet d'obtenir une croissance organisée et donc une relative monodispersité des îlots, condition nécessaire pour leur étude par des techniques moyennantes.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante. Dans le chapitre 1 nous présentons les principes ainsi qu'un état de l'art de la nucléation-croissance de particules bimétalliques de (Co,Pt) et nous introduisons le concept de surface auto-organisée et de croissance organisée. Dans une seconde partie, nous rappelons les origines du magnétisme et les modifications attendues dans les nanostructures et dans les alliages. Dans le chapitre 2, nous détaillons les différents montages expérimentaux et les techniques d'analyse que nous avons utilisés au cours de ce travail. Dans le chapitre 3, les résultats de croissance de particules de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ sont présentés, en analysant d'une part la croissance organisée et d'autre part la morphologie des îlots en fonction de x . Dans le chapitre 4, nous présentons des résultats de simulation par dynamique moléculaire qui permettent d'interpréter une partie des résultats du chapitre 3. Enfin dans le chapitre 5, nous exposons les résultats de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X obtenus sur nos particules et terminons sur une discussion de ces résultats.

Chapitre 1

Thermodynamique, croissance et magnétisme du système (Co,Pt)

Les systèmes bimétalliques (Fe,Pt) et (Co,Pt) sont aujourd'hui largement étudiés en raison de leur anisotropie magnétique très importante dans leur phase ordonnée. L'objectif est de conserver, voire d'amplifier cette propriété dans des structures nanométriques. Au-delà de leurs aspects applicatifs, ces alliages sont devenus des systèmes modèles pour des études fondamentales. D'une part, il s'agit de comprendre comment réaliser des nanostructures de (Co,Pt), éventuellement ordonnées, en étudiant l'influence de la taille sur la tendance à l'ordre. D'autre part, il faut mesurer et comprendre comment les propriétés magnétiques de ces nanostructures sont modifiées par leur dimensionnalité. L'objectif de ce chapitre est d'exposer les connaissances actuelles dans ces deux domaines pour le système (Co,Pt).

1.1 Le système (Co,Pt) : du volume à la nanostructure

1.1.1 Thermodynamique de (Co,Pt) en volume

L'alliage (Co,Pt) est un système modèle de transition ordre-désordre présentant un diagramme de phase relativement simple, qui a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Cela en fait un matériau modèle pour l'étude de nanostructures. L'objectif de cette première partie est de résumer les résultats de ces travaux et d'introduire les questions sous-jacentes aux nanostructures. Nous rappelons ici les propriétés thermodynamiques et structurales du cobalt, du platine ainsi que des différentes phases du système binaire cobalt-platine en volume. Ces

données sont a priori nécessaires pour pouvoir discuter par la suite la morphologie et la structure de nanoparticules (Co,Pt).

1.1.1.1 Paramètres thermodynamiques du cobalt et du platine

Le cobalt pur présente deux formes allotropiques différentes qui sont en équilibre pour une température d'environ 695 K [Erbudak, 1997] : une phase cubique faces centrées (CFC) stable à haute température et une phase hexagonale compacte (HC) stable à basse température. Dans ces deux phases, qui correspondent toutes deux à un empilement compact, le cobalt a une distance entre premiers voisins voisins de 2,51 Å ce qui donne comme paramètres de maille pour la maille CFC $a = b = c = 3,55$ Å [Wyckoff, 1964] et $a = b = 2,51$ Å et $c = 4,08$ Å pour la maille hexagonale [Lee, 1978]. Sa température de fusion est de 1 768 K [Davis, 2000] et son énergie de surface pour la face (0001) vaut $2,55 \text{ J.m}^{-2}$ (soit 1,0 eV/at) [Tyson, 1977].

Le platine pur a une structure cristalline CFC de paramètre de maille $a = b = c = 3,92$ Å, ce qui donne une distance entre premiers voisins de 2,78 Å. Le platine a une énergie de surface de $2,48 \text{ J.m}^{-2}$ (soit 1,19 eV/at) pour une face d'orientation (111) [Tyson, 1977] et sa température de fusion est de 2 041 K.

1.1.1.2 Diagramme de phase de (Co,Pt)

Le diagramme de phase du système cobalt-platine présente à basse température (en dessous d'environ 1 100 K) une alternance de phases CFC chimiquement ordonnées centrées autour des concentrations $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ (structure cubique $L1_2$), $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (structure tétragonale $L1_0$) et $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ (à nouveau $L1_2$). Ces phases sont séparées par des zones de concentration présentant une coexistence de phases (voir fig. 1.1). À haute température, les composés binaires (Co,Pt) cristallisent en formant une série continue de solutions solides CFC chimiquement désordonnées (phase A1) sur toute la gamme de composition. Pour une composition équiatomique, on observe une transition de phase entre les phases ordonnée $L1_0$ et désordonnée A1 à une température de 1 098 K. Cette température de transition décroît assez rapidement si l'on s'éloigne de cette composition équiatomique pour atteindre 1 003 K dans $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{40}$ et la transition se fait alors en passant par un domaine où coexistent les deux phases A1 et $L1_0$.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons étudié essentiellement des nanoparticules de composition allant du cobalt pur à des systèmes comprenant 60 % de platine. Dans la phase désordonnée, les atomes de cobalt et de platine sont répartis aléatoirement sur les sites du réseau cristallin et la probabilité d'occupation d'un site par un atome de cobalt ou de platine dépend seulement de la concentration respective des éléments. Les paramètres de maille de la phase désordonnée

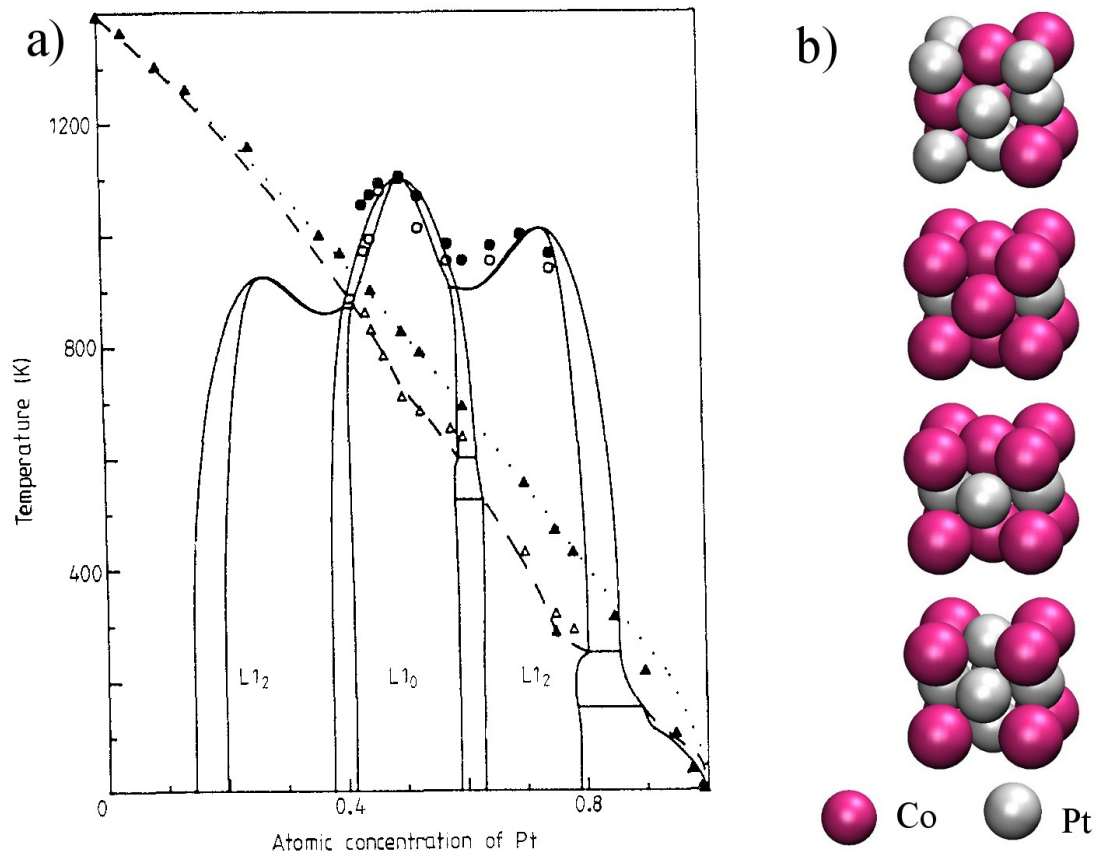


FIGURE 1.1 – (a) Diagramme de phase du système Co-Pt. Les lignes continues indiquent les limites des phases déterminées par calcul CVM (pour Cluster Variation Method), les cercles (pleins et vides) proviennent de mesures expérimentales. Les lignes discontinues et les triangles renseignent sur la température de Curie (figure extraite de [Sanchez, 1989]). (b) Schématisation des différentes phases cristallines, de haut en bas : A1 (CFC désordonnée), L1₂ Co₇₅Pt₂₅, L1₀ Co₅₀Pt₅₀ et L1₂ Co₂₅Pt₇₅.

changent avec la concentration [Zana, 2005], on peut néanmoins donner leur valeur pour la composition équiatomique, où le paramètre de maille de la structure CFC vaut $a = 3,752 \text{ \AA}$. La phase ordonnée $L1_0$ peut être vue comme un empilement successif de plans de cobalt et de platine suivant l'axe cristallographique $[100]$ (voir fig. 1.1.b), il en résulte une contraction des distances suivant cette direction ce qui a pour conséquence de rendre la maille tétragonale. Les paramètres de mailles de l'alliage de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ de structure $L1_0$ sont $a = b = 3,793 \text{ \AA}$ et $c = 3,675 \text{ \AA}$ [Dahmani, 1985] et de même que pour la phase désordonnée, ces valeurs évoluent en fonction de la composition (voir fig. 1.2)

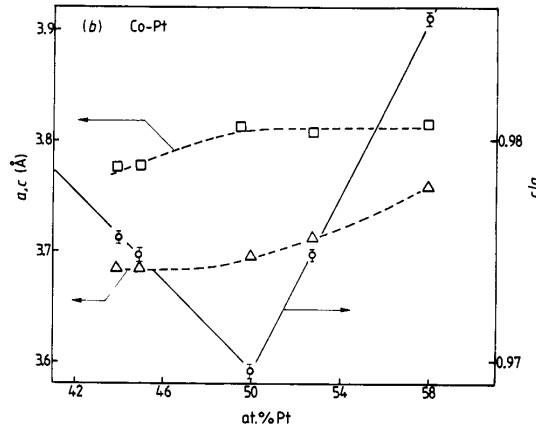


FIGURE 1.2 – Évolution du paramètre de maille a (carré), c (triangle) et du rapport de tétragonalité de la maille c/a (cercles, échelle de droite) en fonction de la concentration en platine de la phase ordonnée $L1_0$ (figure extraite de [Leroux, 1988]).

1.1.2 Nanoparticules de CoPt

1.1.2.1 Introduction

On définit une nanoparticule comme un assemblage de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes conduisant à un objet dont l'une au moins des dimensions est de taille nanométrique (c'est à dire inférieure à 10 nm). Les nanoparticules se situent donc d'un point de vue dimensionnel entre l'échelle macroscopique et l'échelle atomique : on parle d'échelle mésoscopique. Cette propriété confère à ces objets des propriétés physiques ou chimiques qui peuvent être différentes de celles des mêmes matériaux massifs.

1.1.2.2 Les différentes techniques d'élaboration

L'objectif de cette partie est de décrire différentes techniques permettant l'obtention de nanoparticules (Co,Pt). Les conditions de synthèse influençant de nombreuses propriétés des particules réalisées (telles la morphologie, la structure ou l'organisation), on insistera pour chaque technique sur les avantages et les inconvénients qui lui sont propres dans l'optique de réaliser des nanoparticules composées de cobalt et de platine.

Les techniques d'élaboration permettant la réalisation de structures de taille nanométrique sont usuellement classifiées dans deux grandes familles selon l'approche retenue : les techniques « top-down », consistent à obtenir par des procédés de gravure (photolithographie, lithographie électronique ou par rayons X) sur des matériaux macroscopiques des objets de dimensions réduites. Un facteur limitant la taille des objets est le pouvoir de résolution et la finesse des masques de gravure utilisés ; les dimensions accessibles sont alors limitées à environ 20 nm. La seconde approche, dite « bottom-up », consiste à assembler des briques élémentaires (atomes ou molécules) pour obtenir un objet de taille nanométrique. L'inconvénient principal des techniques « bottom-up » réside dans la difficulté à maîtriser précisément le processus d'assemblage. Parmi les techniques relevant de cette seconde approche, nous détaillons ci-dessous plusieurs techniques permettant l'obtention de nanoparticules (Co,Pt).

Méthodes par voie chimique

Les méthodes par voie chimique reposent sur l'utilisation de molécules, dénommées *précurseurs moléculaires*, contenant les éléments constituant les futures nanostructures [Sun, 2006]. Le précurseur, sous forme liquide ou gazeuse, réagit chimiquement (décomposition thermique, réduction, irradiation) et libère les éléments qui vont se déposer sur le substrat en précipitant pour former un solide cristallin de petite taille. Dans le cas de nucléation de particules en volume, on utilise des stabilisants afin de limiter la coalescence des particules, ceux-ci peuvent être des matrices poreuses, des micelles (qui isolent des petites zones) ou des ligands (qui s'adsorbent sur la surface des particules).

Des nanocristaux monodisperses de CoPt ont notamment été réalisés par une technique qui utilise des micelles inverses. La réaction chimique est basée sur la réduction via NaBH_4 de $\text{Co}(\text{AOT})_2$ (Co-di(ethyl-hexyl)sulfosuccinate) et de PtCl_4 . Cette réduction provoque la formation de particules colloïdales limitées en taille par les micelles inverses. Ces particules sont naturellement enrobées par une couche moléculaire organique (dodecylamine, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$), ce qui permet d'éviter l'aggrégation des nanocristaux. L'avantage de cette technique est que sa mise en œuvre est facile et permet d'obtenir de grandes quantités de nanoparticules. De plus, ces

particules s'organisent spontanément en réseau 2D ou 3D lorsqu'elles sont déposées sur un substrat.

Low-energy cluster beam depositions

Par opposition aux méthodes exposées dans le paragraphe précédent, on désigne par « voie physique » ou PVD (pour Physical Vapor Deposition), les techniques reposant sur la déposition sous vide ou atmosphère contrôlée de particules (atomes ou agrégats) sur un substrat. Une technique pour fabriquer des nanoparticules mixtes de cobalt et de platine développée dans les années 1980 [Dietz, 1981; Milani, 1990] est la déposition douce d'agrégats atomiques (LECBD pour Low-energy cluster beam deposition).

Dans cette technique, les éléments à déposer sont vaporisés par des lasers pulsés (de type Nd :YAG) pour former un plasma. Ce plasma est thermalisé par un gaz inerte (He à 30 mbar), ce qui provoque la nucléation et la croissance d'agrégats (voir fig. 1.3.a). Une détente adiabatique supersonique au niveau de la buse de sortie stoppe la croissance et accélère les agrégats. Les clusters peuvent ensuite éventuellement être triés en masse grâce à un ionisateur d'agrégats couplé à un aimant quadripolaire permettant le tri en masse. La faible énergie cinétique des clusters (typiquement 0,1 eV/atome) acquise durant la phase d'expansion supersonique permet d'éviter leur fragmentation lors de l'impact sur le substrat. Les figures 1.3.b et c montrent les résultats obtenus par l'équipe « Nanostructures magnétiques » du LPMCN de Lyon. L'avantage principal de cette technique est la

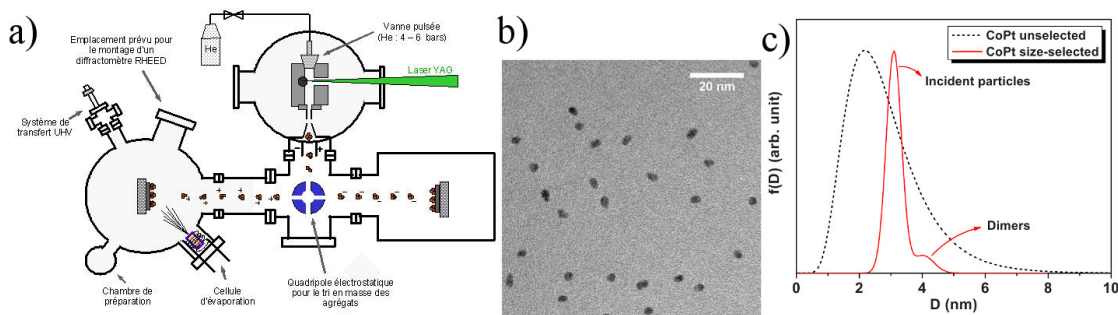


FIGURE 1.3 – (a) Schéma montrant une enceinte ultra-vide de LECBD¹. Dans cette configuration, il n'y a pas d'ionisateur en amont de l'aimant quadripolaire pour augmenter la proportion de particules ionisées. (b) Image TEM d'agrégats CoPt (épaisseur équivalente $\sim 0,5$ Å). (c) Distribution de taille correspondant aux particules montrées en b) (trait continu) comparée à celle d'agrégats non sélectionnés en taille (trait en pointillé) (figures extraites de [Tournus, 2010]).

1. Schéma provenant de http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/index.php?option=com_content&view=article&id=83&Itemid=129

vitesse de refroidissement élevée (de l'ordre de 10^{11} K/s) qui permet la formation de systèmes de taille nanométrique dans des conditions hors-équilibre. Au niveau du substrat recevant les agrégats, une cellule d'évaporation permet de diversifier les modes de croissance des agrégats (dispersion dans une matrice, couches minces, couches d'agrégats isolés, encapsulation, etc.).

Épitaxie par jet moléculaire

D'autres méthodes d'élaboration des nanoparticules consistent non pas à former des plasmas à partir de matériaux cibles mais à évaporer des atomes afin de les déposer sur une surface. On les qualifie d'épitaxie par jet moléculaire ou MBE pour *molecular beam epitaxy* (l'épitaxie désignant le phénomène de croissance cristalline, où l'élément déposé conserve un certain nombre des propriétés de symétrie du substrat cristallin). On distingue parmi ces méthodes celles où l'évaporation est effectuée par chauffage résistif de cellules thermiques de celle où le matériau est chauffé par bombardement électronique, connue sous le nom de EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) et employée pour réaliser les échantillons durant ce travail de thèse (décrite en détails au dans le § 2.1.2.2).

Le matériau dans les cellules thermiques est disposé dans un creuset qui est chauffé par effet Joule pour obtenir la sublimation des atomes du matériau qui se déposeront sur le substrat placé en face de la source. La vitesse de croissance est fixée par la température de la source et la géométrie source-échantillon.

L'avantage de cette technique réside dans sa simplicité d'utilisation et sa grande versatilité. Elle permet également de réaliser des objets de grande qualité cristalline (voir fig. 1.4.a), ce qui en fait une des techniques de choix de l'industrie de la microélectronique. Ceci peut constituer un avantage si des techniques de caractérisation nécessitent un fort signal. Cette technique d'élaboration est également assez légère à mettre en œuvre pour pouvoir être adaptée sur des expériences en synchrotron et réaliser ainsi les échantillons in-situ.

Déposition par ablation laser

Parmi les méthodes par voie physique, on distingue également la déposition par ablation laser ou PLD (pour pulsed laser deposition). Cette méthode consiste à vaporiser une cible à l'aide d'un laser pour former un plasma. Celle-ci peut être bimétallique de composition choisie ou l'on peut utiliser plusieurs cibles d'éléments purs fixées sur un porte-échantillon tournant. Dans cette méthode, le plasma vient se condenser directement sur le substrat placé en face de la cible. L'avantage de cette technique est le contrôle précis de la stœchiométrie des particules synthétisées [Alloyeau, 2009] permis par l'ablation alternée de différentes cibles. L'inconvénient principal de cette technique est la présence de gouttelettes sur la surface du substrat qui vient dégrader la qualité du dépôt. Celles-ci sont dues aux pulsations

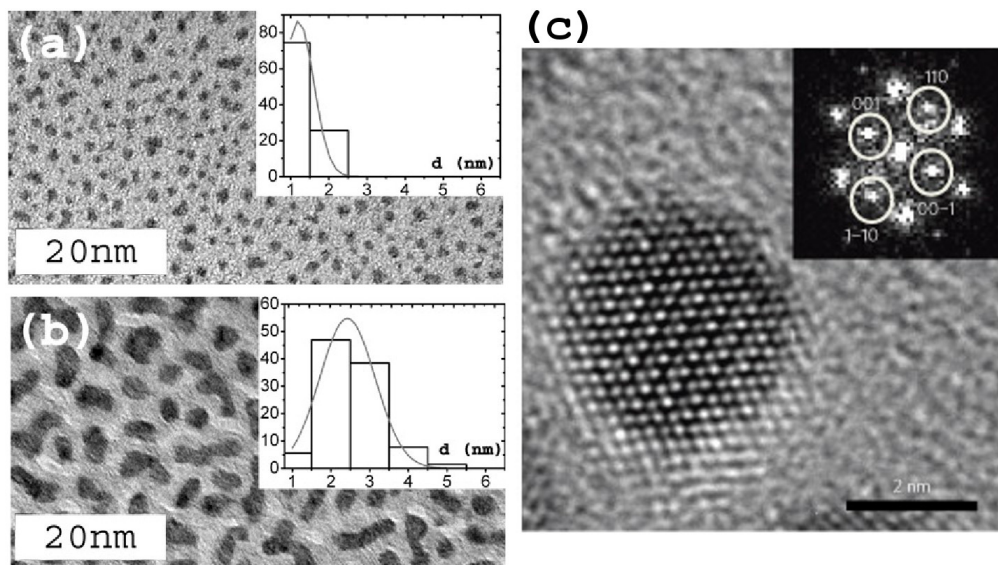


FIGURE 1.4 – **(a)** Image TEM de nanoparticules CoPt préparées à température ambiante (quantité de matière déposée : $2 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²). En encart, la distribution de taille associée. **(b)** Image identique à a) mais pour une quantité de matière valant $8 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² (figures extraites de [Penuelas, 2008]) **(c)** Image HRTEM (TEM haute résolution) d'une nanoparticule de 3,8 nm de diamètre de CoPt recuite à 1 023 K. Cette nanoparticule est ordonnée et orientée suivant l'axe de zone [110]. En encart, transformée de Fourier numérique de l'image où les réflexions de la superstructure sont entourées (figure extraite de [Alloyeau, 2009]).

lasers de forte densité en puissance qui arrachent ces gouttelettes de la cible et limitent les études notamment magnétiques moyennées à grande échelle.

1.1.2.3 Thermodynamique de nanoparticules

Le passage à des tailles nanométriques rend la proportion surface/volume non négligeable. L'énergie des nanoparticules est alors dominée par le terme de surface et il apparaît de nouvelles propriétés non rencontrées sous forme volumique. Nous illustrerons ces effets de taille à travers la modification de la température de fusion en fonction de la taille des nanoparticules ainsi que par l'existence de structures atomiques originales adoptées par des nanoparticules.

Des travaux théoriques [Pawlow, 1909] ont prédit dès 1909 pour des particules possédant un diamètre inférieur à une certaine valeur critique une décroissance linéaire de la température de fusion suivant l'inverse du rayon de la particule. Des études expérimentales ont par la suite confirmé les prédictions effectuées par une modélisation théorique s'inspirant de Pawlow et ont déterminé la valeur du diamètre critique à 5 nm pour des nanoparticules d'or [Buffat, 1976; Castro, 1990]. Inversement il a été calculé que la température de fusion de nanoparticules d'argent pouvait être considérablement augmentée (e.g. de 70 K pour des particules de 55 atomes et de 20 K pour 561 atomes) en insérant un seul atome de nickel au centre des particules icosaédriques d'argent [Mottet, 2005]. Cette variation de la température de fusion a pour origine la diminution de la contrainte dans les nanoparticules produite par la présence de l'impureté de nickel au centre de la particule.

On peut également s'intéresser à l'impact de la taille nanométrique sur la transition entre phases solides ordonnée et désordonnée. Des travaux ont ainsi montré que la température de mise en ordre de nanoparticules $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ d'un diamètre de 2,4 à 3 nm était inférieure de 175 à 325 K par rapport à celle observée dans le matériau sous forme volumique [Alloyeau, 2009].

L'importance du rapport surface/volume dans des particules ayant des tailles de l'ordre du nanomètre fait que la prise en compte de l'énergie de surface est primordiale pour déterminer la structure atomique. Dans un matériau isotrope, une forme sphérique sera favorisée mais dans un matériau anisotrope, comme le sont généralement les structures cristallines, des facettes peuvent apparaître. Chaque facette présente une énergie de surface qui lui est propre, en lien avec sa compacité (les plans les plus denses ayant généralement l'énergie la plus faible). On peut ainsi imaginer qu'une ségrégation chimique suivant les plans majoritaires donne lieu à un ordre atomique nouveau de type L1_1 en dessous d'une taille critique [Dannenberg, 2009].

1.1.3 Croissance épitaxiale de nanostructures auto-organisées

Nous exposons dans cette partie les principes théoriques de la croissance de nanostructures telles que celles que nous avons étudiées dans ce travail de recherche. Dans une première partie, nous introduirons les considérations thermodynamiques à prendre en compte pour l'étude des nanostructures déposées sur un substrat et nous présenterons la modélisation théorique de la croissance cristalline vue comme un processus cinétique. Dans un second temps, les caractéristiques propres aux surfaces nanostructurées seront présentées et illustrées à travers les exemples de la surface Au(111) et du graphène. La prise en compte de ces surfaces non homogènes dans la modélisation théorique précédemment introduite sera développée dans une troisième partie. Nous illustrerons également dans cette partie le phénomène de croissance auto-organisée en rappelant les principaux résultats concernant les croissances du cobalt et du platine sur la surface Au(111). La dernière partie sera consacrée aux spécificités propres à la croissance simultanée de deux espèces.

1.1.3.1 Principes de la croissance sur surface

Lorsque les conditions expérimentales sont telles que le temps caractéristique de diffusion des couches de surface est rapide et en se plaçant dans l'hypothèse où l'adsorbat ne se mélange pas avec le substrat (la diffusion de volume est lente), on peut définir le phénomène de croissance cristalline comme un quasi-équilibre en surface. La morphologie du dépôt dépend alors essentiellement de considérations thermodynamiques. Une classification usuelle s'appuie sur les énergies d'interface des différents éléments entrant en jeu lors de la croissance sur surface [Bauer, 1958]. Dans le cas d'une croissance sous vide, on distingue γ_a l'énergie libre par unité d'aire de l'interface adsorbat/vide, γ_i celle de l'interface adsorbat/substrat et γ_s celle du couple substrat/vide. Le système cherchant à minimiser son énergie libre totale, on peut distinguer différents modes de croissance :

- dans le cas où $\gamma_a + \gamma_i > \gamma_s$, le système minimisera la surface occupée par l'adsorbat, celui-ci croîtra sous forme d'ilots. C'est la croissance « Volmer - Weber » ou tridimensionnelle (voir fig. 1.5.a), que l'on retrouve notamment dans la croissance d'un métal noble sur un oxyde.
- dans le cas où $\gamma_a + \gamma_i < \gamma_s$, le système favorise l'étalement du matériau déposé, on aura une croissance couche par couche ou bidimensionnelle, encore appelée « Frank - van der Merwe » (voir fig. 1.5.b). C'est le cas notamment lors d'une homoépitaxie où l'adsorbat et la surface sont constitués du même élément chimique.
- un cas intermédiaire existe. Lors d'une croissance couche par couche, le matériau déposé peut accumuler de l'énergie élastique (induite par un désaccord

de paramètre de maille). Cette énergie modifie la valeur de γ_a et γ_i . À partir d'une épaisseur critique, la somme $\gamma_a + \gamma_i$ devient supérieure à γ_s et l'on poursuit alors la croissance sous forme tridimensionnelle. Cette croissance est appelée « Stranski-Krastanov » (voir fig. 1.5.c).

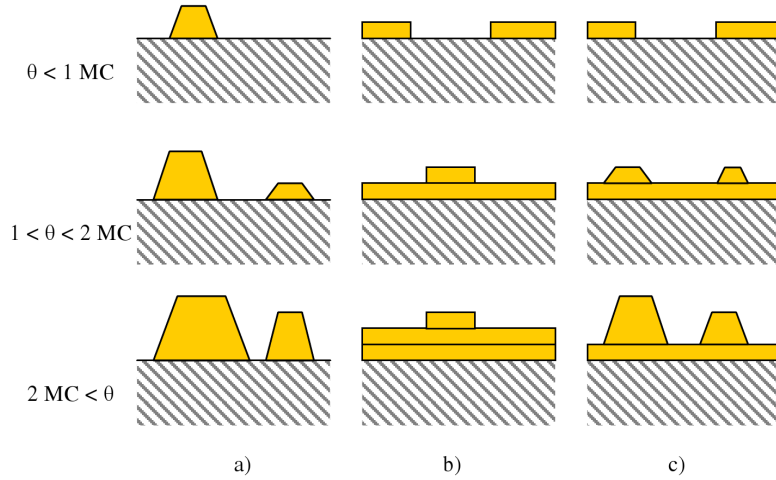


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des différents modes de croissance à l'équilibre d'un adsorbat sur une surface en fonction du taux de couverture : **(a)** Croissance tridimensionnelle ou « Volmer - Weber », **(b)** Croissance bidimensionnelle ou « Frank - van der Merwe », **(c)** Croissance « Stranski - Krastanov ».

Lorsque la température ne permet pas d'atteindre la situation d'équilibre des structures déposées dans les temps expérimentaux, la morphologie du dépôt est alors régie par la cinétique de la croissance.

Venables a donné une première description cinétique complète de la nucléation et de la croissance cristalline [Venables, 1973]. Ce modèle est basé sur des équations maîtresses dans le cadre d'une approximation de champ moyen qui consiste à traiter chaque type de processus atomique de manière statistique (en considérant l'évolution des densités d'îlots de différentes tailles) et non individuelle. C'est ce modèle pour la croissance homogène que nous allons décrire ici, afin de montrer que la densité des îlots sur la surface dépend du flux d'atomes F et du coefficient de diffusion D .

Lorsque nous établissons une pression p sur la surface d'un élément en contact avec sa phase vapeur, on définit le flux d'atomes (en nombre d'atomes par unité de temps et de surface) qui arrivent de la vapeur vers la surface comme :

$$F = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (1.1)$$

où m est la masse de l'atome et T la température de la phase vapeur [Venables, 2000].

Une fois sur la surface, l'atome déposé (dénommé alors adatome) peut être ré-évaporer au bout d'un temps caractéristique $\tau_a = \tau_0 \exp E_a/k_B T$ où E_a est l'énergie d'adsorption. Entre temps, il peut se déplacer sur la surface avec comme coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp -E_d/k_B T \quad (1.2)$$

où E_d est l'énergie de diffusion nécessaire pour migrer d'une position d'équilibre à une autre première voisine (voir fig. 1.6). On s'attend à ce que $E_d \leq E_a$ voire soit bien plus faible. Si l'on considère que l'adatome effectue une marche aléatoire bidimensionnelle que l'on approxime par un réseau carré [Einstein, 1905], on peut définir $x_s = 2\sqrt{D\tau_a}$ qui est la longueur caractéristique que parcourt un adatome avant d'être ré-évaporer. Si cette distance est suffisante pour permettre à l'adatome d'être stabilisé (en s'attachant à un bord de marche, en s'agrégeant avec d'autres adatomes, etc.), on peut négliger la ré-évaporation et l'on se situe dans un régime de *condensation complète*.

Lors de ce travail, nous nous limitons à la croissance d'un métal sur un métal. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption E_a est de l'ordre de 2 eV et l'énergie de diffusion E_d est de l'ordre de 0.1 – 0,5 eV [Venables, 2000]. On en déduit que la longueur de diffusion avant désorption x_s est supérieure à 1 μm pour $T < 500\text{ K}$ c'est-à-dire supérieure à la taille moyenne d'une terrasse atomique sur nos échantillons, on se situe donc dans le régime de *condensation complète*.

À partir des processus décrits sur le schéma 1.6, on décrit la croissance sur la surface à l'aide d'un système d'équations maitresses. On obtient un système d'équations couplées entre elles dont chacune décrit l'évolution temporelle de la densité d'ilots de taille i (i.e. composés de i atomes), notée n_i . On définit une taille critique i^* au dessus de laquelle les ilots sont considérés comme stables (c'est-à-dire qu'ils capturent plus d'adatomes qu'ils n'en perdent durant la phase de dépôt).

On peut tracer l'évolution en fonction du temps (donc du taux de couverture) de la densité d'ilots stables, notée n_x ($n_x = \sum_{s>i^*} n_s$) et ceci pour différentes valeurs du rapport D/F (voir fig. 1.7.a). On distingue lors du dépôt plusieurs étapes en fonction du taux de couverture : pour de faibles taux de couverture (inférieurs à environ 0,1 MC pour $D/F \approx 10^6$), on observe la présence majoritaire sur la surface d'adatomes qui diffusent et qui forment des dimères. C'est la phase de *nucléation*, caractérisée par une augmentation rapide de la densité d'ilots stables mais ceux-ci restent d'une taille constante. Puis la présence de dimères augmentant, il devient plus probable pour un adatome d'être capturé par un dimère que de rencontrer un autre adatome. Par ce mécanisme, les ilots grossissent, c'est l'étape de *croissance*, la densité d'ilots augmente plus lentement jusqu'à atteindre une densité de saturation. Si l'on continue à augmenter le taux de couverture, on atteint alors la dernière étape, la *coalescence*. L'augmentation de taille des ilots fait qu'ils finissent par entrer en contact et fusionner, ce qui fait baisser la densité

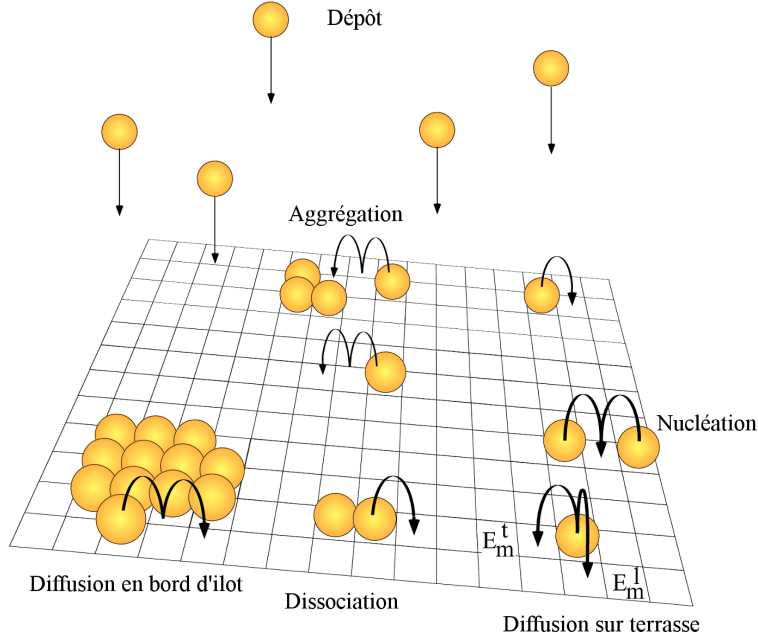


FIGURE 1.6 – Principaux processus atomiques sur une surface cristalline (figure extraite de [Fischer, 1998])

d'îlots jusqu'à la coalescence complète et l'obtention d'un film. On remarque que la densité à saturation, n_x^{sat} , varie en fonction de la valeur du rapport D/F .

Un résultat majeur de la théorie de la nucléation dans l'approximation du champ moyen est la description du processus de nucléation d'îlots bidimensionnels stables dans l'hypothèse de condensation complète en régime stationnaire (c'est-à-dire que l'on ne se situe pas en régime de post-nucléation où des adatoms continuent de diffuser après la phase de dépôt) [Venables, 1973; Venables, 1984] :

$$n_x^{\text{sat}} \simeq \eta(\theta, i^*) \left(\frac{D}{F} \right)^{\frac{-i^*}{i^*+2}} \exp \left[\frac{E_i^*}{(i^* + 2)k_B T} \right] \quad (1.3)$$

On voit donc que pour un taux de couverture donné la densité caractéristique d'îlots stables est fonction du rapport entre le coefficient de diffusion des adatoms D et leur flux d'arrivée sur la surface F . Cette équation correspond à la partie rectiligne de la courbe en représentation d'Arrhénius de la figure 1.7.b. Dans le cadre de notre étude nous allons toujours nous placer dans des conditions où la diffusion des adatoms est prépondérante sur tous les autres mécanismes, en particulier par rapport au dépôt d'atomes (typiquement $D/F > 10^5$).

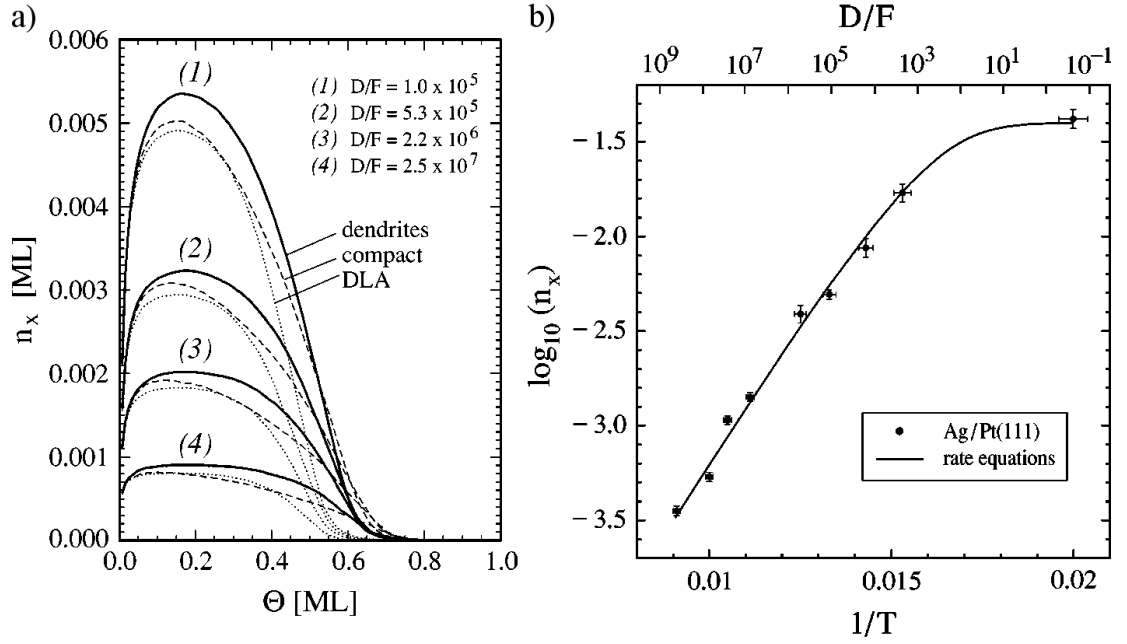


FIGURE 1.7 – **(a)** Évolution de la densité d'îlots stables en fonction du taux de couverture pour différentes valeurs du rapport D/F (résultats de simulations KMC, les différents styles de lignes correspondent à des morphologies d'îlots différentes). **(b)** Évolution de la densité d'îlots stables à saturation en fonction de la température pour le système Ag/Pt(111). Les points correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne à l'intégration des équations maitresses dans le cas où les dimères sont stables ($i^* = 1$) et immobiles (figures extraites de [Brune, 1999]).

1.1.3.2 Les surfaces nanostructurées

Une difficulté commune des méthodes « bottom-up » réside dans le contrôle précis des caractéristiques des nanostructures synthétisées, telles que la taille, la forme, la composition, la densité, la structure cristalline ou l'environnement local des nanoparticules. Une méthode originale pour contrôler plusieurs de ces paramètres consiste à utiliser ce que nous offre la nature. Le phénomène d'auto-organisation sur les surfaces cristallines, découvert au début des années 1990 [Kern, 1991], résulte de l'existence d'un ordre spontané sur les surfaces à une échelle comprise entre 1 et 100 nm. Ce phénomène naturel permet ainsi d'obtenir un ensemble de substrats préalablement nanostructurés pouvant servir à l'obtention de nanostructures qui croissent en reproduisant le motif du substrat.

La surface Au(111)

De manière générale, la différence de coordinence entre les atomes de surface et les atomes de volume a pour conséquence un coût énergétique surfacique. Le phénomène de reconstruction de surface permet de minimiser cette énergie. La surface Au(111) est particulièrement intéressante car elle est la seule surface dense métallique à être reconstruite à température ambiante. Le plan de surface est plus dense de 4,5 %. Cette surdensité provoque une reconstruction de maille élémentaire $22 \times \sqrt{3}$. Ainsi au niveau du plan de surface 23 atomes sont disposés sur 22 atomes du premier plan de volume suivant la direction $[1\bar{1}0]$ [Wöll, 1989]. Cette compression des distances atomiques n'est pas uniforme sur la surface, les atomes de surface sont successivement empilés en sites CFC puis en sites HC [Barth, 1990]. Ces deux types d'empilement compact sont séparés par des lignes de faute d'empilement où les atomes sont hors sites et compressés (voir figure 1.8.a). Ils sont également plus haut d'environ 0,3 Å que les atomes en sites d'empilement compact, ce qui fait qu'ils apparaissent plus clairs sur les images STM comme on peut l'observer sur la figure 1.8.b. La symétrie du cristal impose trois directions denses équivalentes, on s'attend donc à observer cette reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ orientée selon trois directions tournées de 120° sur la surface. Les images STM confirment cet effet et permettent d'observer à plus grande échelle une structure en chevrons qui alterne deux de ces directions (voir figure 1.8.c). La période de cette structure varie de 15 à 30 nm. Enfin, à plus grande échelle, on observe des domaines de chevrons tournés les uns par rapport aux autres de 120° . Cette surface nanostructurée permet la croissance auto-organisée de nombreux métaux tel que le cobalt [Voigtländer, 1991b], le nickel [Chambliss, 1991], le fer [Stroscio, 1992] ou le palladium [Casari, 2009].

Le graphène

Une autre surface permettant la croissance d'une assemblée monodisperse de nano-

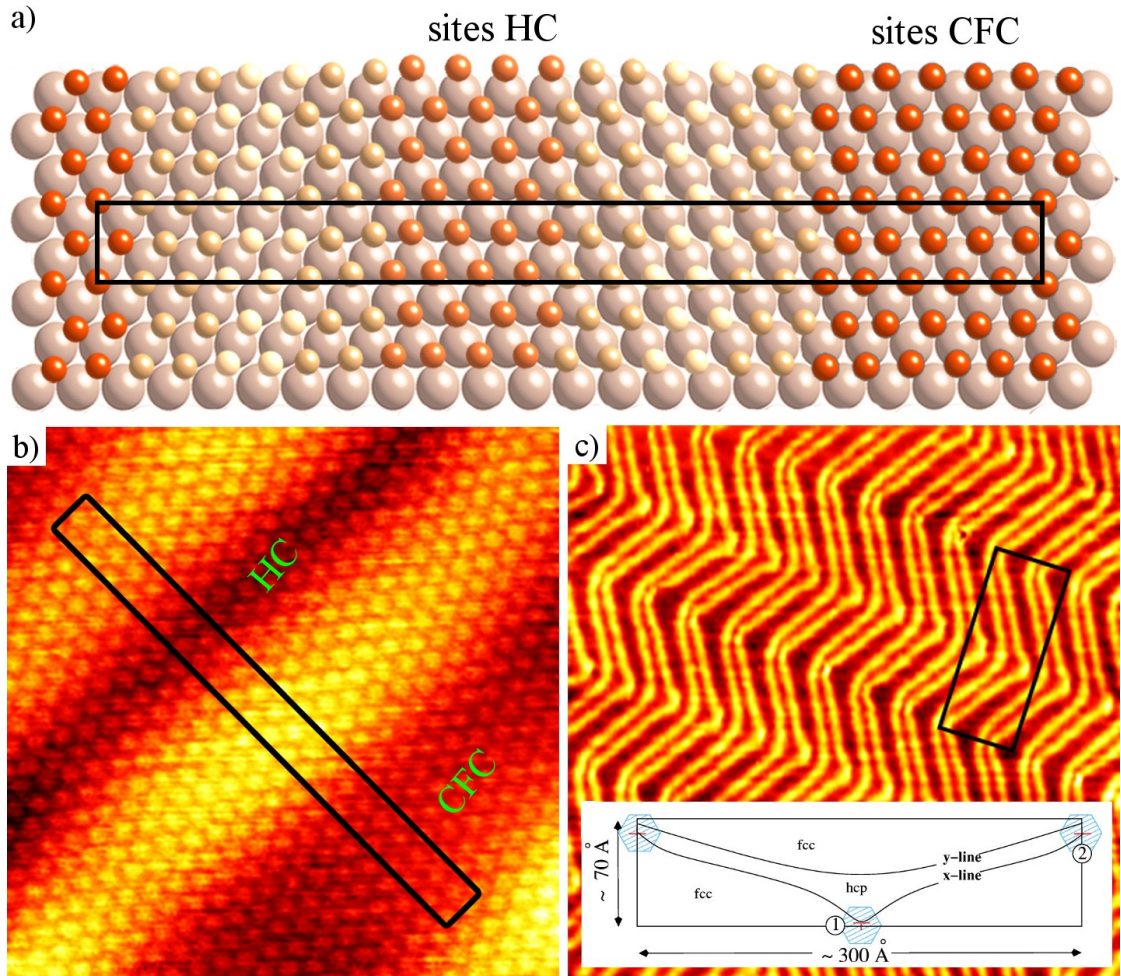


FIGURE 1.8 – (a) Schéma montrant la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ de la surface Au(111). Les zones CFC et HC alternent avec des lignes de discommensuration. (b) Image STM $6.7 \times 6.7 \text{ nm}^2$ montrant la résolution atomique sur la surface Au(111). Le rectangle correspond à la maille élémentaire $22 \times \sqrt{3}$. (c) Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ montrant les chevrons de la reconstruction. La maille élémentaire de la superstructure en chevrons est symbolisée par le rectangle. L'encart en bas (extrait de [Chado, 2004a]) schématise cette maille ainsi que les deux types de coudes présents : « bulge-out » au centre de la maille et « bulge-in » aux extrémités.

structures arrangées périodiquement est fournie par le graphène épitaxié sur substrat. Celui-ci possède des liaisons sp^2 qui s'hybrident avec la bande d des métaux de transition, comme c'est le cas pour graphène/Ir(111) [N'Diaye, 2006] ou graphène/Ru(0001) [Donner, 2009]. La décomposition thermique d'éthylène à 1 450 K sur un substrat Ir(111) provoque la formation de larges surfaces de graphène. Le désaccord paramétrique entre ces deux surfaces donne naissance à un moiré constitué par une maille primitive rhombique de longueur égale à 9,32 fois la distance entre premiers voisins du substrat d'iridium (voir fig. 1.9.a). Ce moiré fournit au sein de chaque maille primitive un site préférentiel pour la croissance d'îlots de nombreux métaux tels W, Pt ou Ir (voir fig. 1.9.b et c) [N'Diaye, 2009].

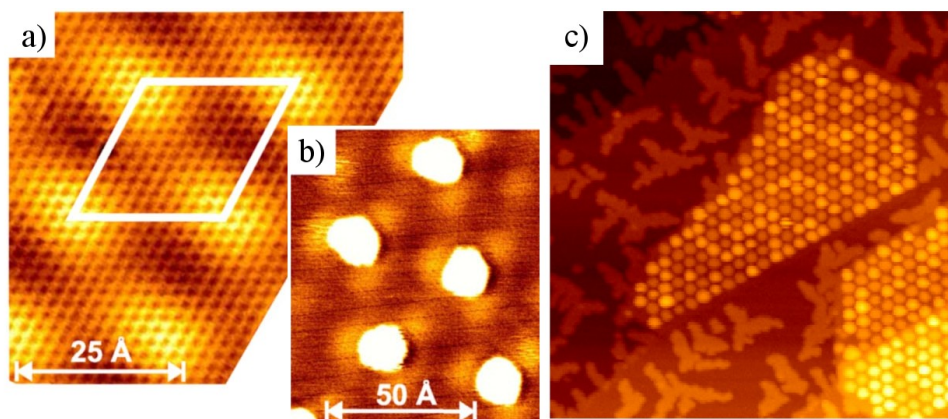


FIGURE 1.9 – (a) Image STM montrant la cellule unitaire du moiré de graphène déposé sur Ir(111) (b) Îlots obtenus après un dépôt de 0,02MC d'iridium. (c) Image STM $70 \times 70 \text{ nm}^2$ montrant des îlots de platine d'une taille moyenne de 22 atomes correspondant à un dépôt de 0,25MC (figures extraites de [N'Diaye, 2006; N'Diaye, 2009]).

1.1.3.3 Croissance de nanostructures auto-organisées

Croissance hétérogène et organisée

Après avoir présenté les surfaces nanostructurées dans la partie précédente, nous nous intéressons à la croissance épitaxiale organisée, qui utilise ces surfaces comme gabarits pour fabriquer des nanostructures. Lorsque nous considérons la croissance sur une surface présentant des sites préférentiels (comme l'est une surface pré-organisée), on parle de croissance *hétérogène* par opposition à la croissance *homogène* où tous les sites atomiques sont équivalents pour la diffusion des ad-atomes. Si ces sites préférentiels (ou pièges) forment un réseau bien défini, comme dans le cas des surfaces pré-organisées, on parle alors de croissance *organisée*.

La modélisation théorique de la croissance que nous avons présentée précédemment (voir 1.1.3.1) correspondait à des mécanismes spécifiques aux surfaces homo-

gènes. Dans ce cas, il est possible de déterminer une distance caractéristique entre îlots qui dépend de T et F . C'est déjà en ce sens une croissance auto-assemblée, même si cette valeur caractéristique correspond à une valeur moyenne et que l'assemblage d'îlots résultante possède une distribution de taille large. L'utilisation d'un substrat pré-structuré comme la surface Au(111) permet d'améliorer le résultat en guidant la croissance. Ceci conduit à la formation d'une assemblée de nanostructures ordonnées à grande échelle et dont la distribution de taille est bien plus étroite que lors de la croissance sur une surface homogène (voir figure 1.10.a). Cette dernière propriété rend ces systèmes auto-organisés adaptés à des techniques de mesure spatialement moyennées telles le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (voir chapitre 2.3) et permet éventuellement de remonter aux propriétés magnétiques d'une nanostructure unique.

La modélisation de la croissance hétérogène est dérivée de celle utilisée pour la croissance homogène réalisée à l'aide d'équations maîtresses ou de simulations Monte-Carlo Cinétique (KMC). Dans le cadre du modèle de champ moyen proposé par Venables introduit précédemment, les sites préférentiels sont modélisés par des pièges ponctuels et une densité de pièges n_t est introduite [Venables, 1997]. Ces pièges sont caractérisés par l'énergie de piégeage E_t qui correspond à la barrière d'énergie qui doit être fournie à un adatome (en plus de l'énergie de diffusion E_d) pour sortir du piège.

Cette modélisation explique les trois régimes de croissance observés selon la température à laquelle le dépôt est effectué (voir figure 1.10.b). À basse température, la croissance est décrite avec le modèle de croissance homogène (i.e. sans les pièges). Aux températures intermédiaires, l'énergie thermique n'est pas suffisante pour dépiéger les adatomes, la densité d'îlots stables est constante et correspond à celle des pièges, c'est le régime de croissance organisée. Pour des températures plus hautes on retrouve une croissance homogène, néanmoins la pente est beaucoup plus forte que celle trouvée à basse température. Ceci s'explique par la prise en compte des pièges pour la diffusion des adatomes et est décrit par le modèle des temps de résidence [Rohart, 2005a; Repain, 2006]. Il faut prendre en compte le temps des adatomes passé dans les pièges avant d'être dépiégés et de continuer à diffuser sur la surface, ceci conduit à une barrière de diffusion effective de l'ordre de $E_d^{\text{eff}} = E_d + E_t$.

La croissance Co/Au(111)

Le travail réalisé lors de cette thèse étant consacré à la croissance de nanostructures composées de cobalt et de platine sur Au(111), nous rappelons ici les principaux résultats concernant la croissance des ces deux éléments pris séparément sur la surface Au(111). On verra que la stabilité d'un substrat nanostructuré dépend de l'adsorbat déposé.

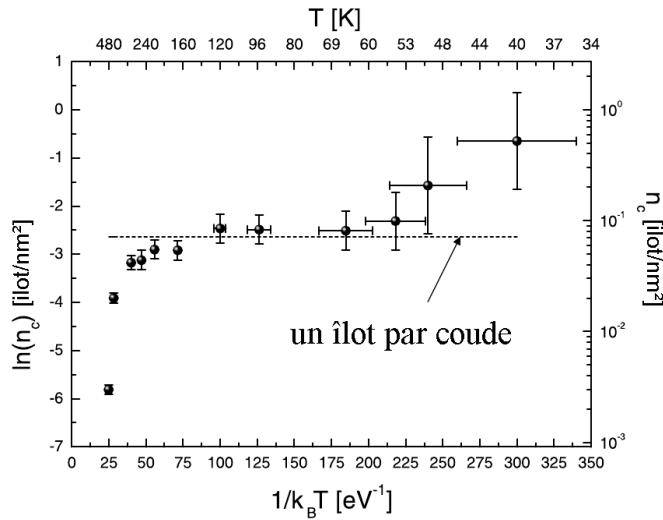


FIGURE 1.10 – **(a)** Croissance organisée d'îlots d'argent sur un réseau de dislocations obtenu par le dépôt de deux monocouches d'Ag sur Pt(111). Au premier plan on peut comparer la distribution de taille obtenue pour cette croissance à celle obtenue sur le même substrat mais sans le réseau de dislocations. En arrière-plan, image STM montrant les îlots d'argent (figure extraite de [Brune, 1998]). **(b)** Exemple de croissance hétérogène, Co sur Au(788) : évolution de la densité à saturation d'îlots stables (avec $i^* = 1$) en fonction de la température, les points correspondent à une évaluation faite à partir des images STM, la courbe continue est le résultat de simulations KMC et la droite en pointillés indique la densité de sites préférentiels (figure extraite de [Rohart, 2004]).

La croissance du cobalt sur la surface Au(111) forme des îlots bicouches (constitués d'un empilement de deux plans atomiques) au niveau des coudes de la reconstruction. Cette morphologie est spécifique à la croissance du cobalt. D'autres éléments tels le fer [Voigtländer, 1991a], le nickel [Chambliss, 1991] ou le palladium [Casari, 2009] croissent de façon organisée sous forme d'îlots monocouches. Cette spécificité trouve son origine dans des liaisons homoatomiques Co–Co plus favorables énergétiquement que les liaisons hétéroatomiques avec le substrat, la croissance tridimensionnelle est ainsi favorisée. Des études plus fines ont néanmoins montré que les îlots de cobalt ne deviennent bicouches qu'au delà d'une taille critique de 20 atomes environ [Chado, 2004b]. De simples considérations sur la coordinence des atomes permettent de comprendre ce phénomène : en dessous d'un certain nombre d'atomes, la coordinence des atomes dans une configuration bicouche est trop faible et il est plus favorable d'augmenter la coordinence de certains atomes en favorisant l'extension d'un îlot monocouche par la création de liaisons avec le substrat au détriment du nombre de liaisons Co–Co.

Pour un dépôt à 300 K de cobalt pur, l'organisation des îlots sur la surface est quasi-parfaite à faible taux de couverture (voir figure 1.11.a) : l'ensemble des sites situés aux coudes des chevrons est occupé et on observe très rarement des îlots qui nucléent en dehors des coudes des chevrons (on parle d'îlots *hors-site*). Si l'on augmente le taux de couverture (voir figure 1.11.b), les îlots poursuivent leur croissance sans qu'on observe la nucléation de nouveaux îlots, l'organisation reste strictement identique. On observe que certains îlots adoptent une configuration tricouche, caractéristique qui s'accroît pour un taux de couverture plus important (voir figure 1.11.c) mais la troisième couche occupe alors uniquement une partie de l'îlot. Celle-ci est alors due à des atomes arrivant directement sur des îlots bicouches. On observe pour ce dernier taux de couverture la nucléation de nouveaux îlots hors-sites, mécanisme qui reste assez mal expliqué théoriquement.

La croissance Pt/Au(111)

Je rappelle ici les principaux résultats concernant les dépôts Pt/Au(111), en m'appuyant notamment sur les travaux menés par mon équipe avant ce travail de thèse [Nahas, 2010]. Dès les premiers stades de la croissance, les adatomes de platine déposés s'insèrent dans la surface par un mécanisme d'échange direct avec un atome d'or de la surface. Celui-ci a lieu préférentiellement au niveau des zones CFC près des coudes de la reconstruction mais se déroule également de façon non sélective aléatoirement sur la surface (voir fig. 1.12.a). La surface Au(111) étant très sensible aux contraintes locales, l'insertion des atomes de platine génère des défauts qui altèrent la périodicité de la reconstruction. Ces défauts présentent des dislocations similaires à celles se trouvant aux coudes de la reconstruction [Barth, 1990] et constituent de nouveaux sites de nucléation pour des îlots de platine. Les îlots

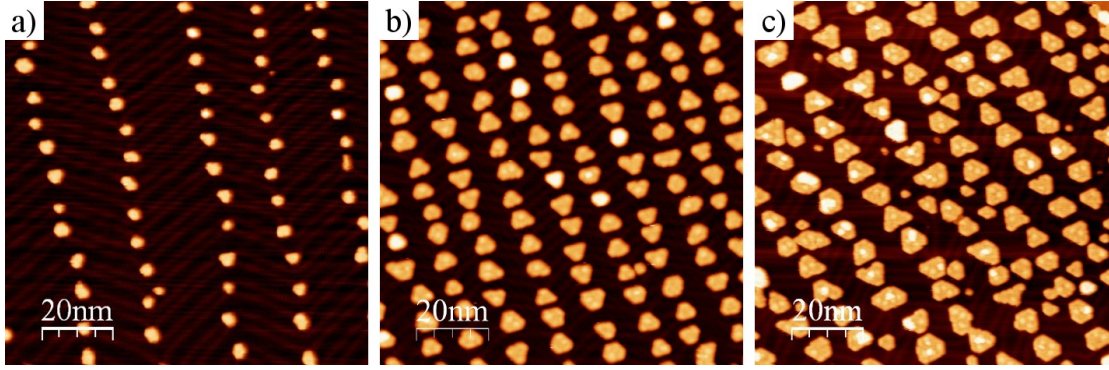


FIGURE 1.11 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de la croissance $\text{Co}/\text{Au}(111)$ à température ambiante pour différents taux de couverture : (a) $\theta = 0,05 \text{ MC}$ (b) $\theta = 0,29 \text{ MC}$ (c) $\theta = 0,49 \text{ MC}$

nucléés sont pseudomorphiques (c'est-à-dire que la distance entre atomes correspond à celle des atomes de la surface du substrat) et modifient à leur tour la structure en chevrons par l'interaction entre la reconstruction et les bords des îlots [Repain, 1999]. L'organisation due à la reconstruction se dégrade donc au fur et à mesure que la quantité d'atomes de platine augmente (voir fig. 1.12.a et b) et donne lieu à une distribution de taille des îlots différente de celle obtenue pour un cas de croissance organisée mais également différente de celle obtenue dans le cas d'une croissance sur une surface homogène. Signalons que les îlots de platine, contrairement à ceux de cobalt, ont une morphologie monocouche (même si l'on peut observer une deuxième couche partielle pour des taux de couverture élevés comme sur la figure 1.12.c). L'origine de cette différence de morphologie entre les îlots de cobalt et de platine pur sera étudiée ultérieurement dans la partie 4.4.

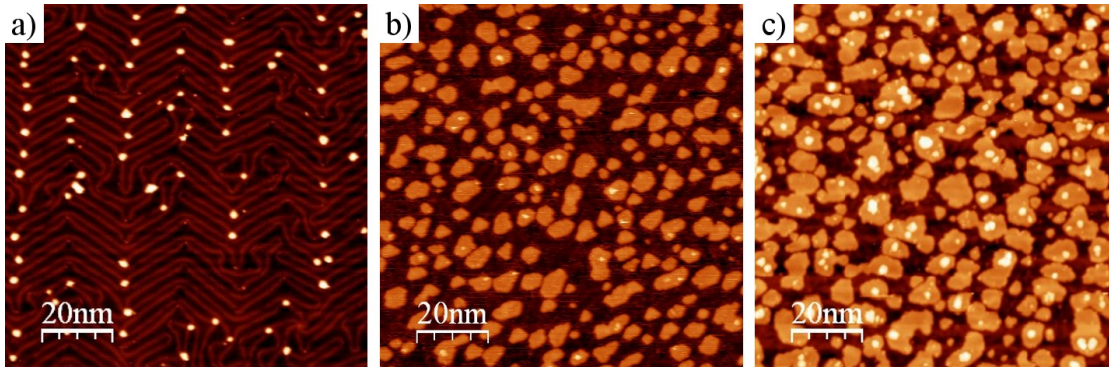


FIGURE 1.12 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de la croissance $\text{Pt}/\text{Au}(111)$ à température ambiante pour différents taux de couverture : (a) $\theta = 0,01 \text{ MC}$ (b) $\theta = 0,23 \text{ MC}$ (c) $\theta = 0,41 \text{ MC}$

1.1.3.4 Croissance de bimétalliques

Approche de champ moyen de la croissance homogène à deux espèces

La modélisation théorique de la croissance de nanostructures bimétalliques obtenues par codépôt (dépôt simultané d'atomes des deux espèces) nécessite des développements supplémentaires dûs à l'existence de deux ensembles de paramètres thermodynamiques différents (coefficients de diffusion, taille critique d'ilots, énergie d'adsorption) ainsi qu'à la présence de termes supplémentaires résultant de l'interaction croisée entre adatoms et ilots des deux espèces. Une formulation utilisant le cadre des équations maîtresses en champ moyen similaire à celle pour un dépôt simple peut néanmoins être développée en considérant certaines hypothèses pour la croissance submonocouche avant le régime de coalescence [Einax, 2007].

Soit deux éléments A et B codéposés avec des flux respectifs $F_A = x_A F$ et $F_B = x_B F$ et D_A et D_B leur coefficient de diffusion sur la surface. Aux températures rencontrées expérimentalement, on se situe dans le régime de condensation complète pour les deux espèces, on peut donc négliger la ré-évaporation et l'on obtient la formation d'un alliage binaire avec une concentration x_A et x_B des deux éléments.

Dans le cas où la stabilité (au travers de la valeur de la taille critique i^*) des ilots d'alliage ne dépend pas de la composition chimique de ceux-ci mais uniquement de leur taille et que l'énergie de liaison des ilots instables ($i \leq i^*$) est négligeable, il est possible d'introduire un coefficient de diffusion effectif D_{eff} qui est la moyenne harmonique des coefficients de diffusion des deux espèces pondérés par leur concentration respective. On obtient ainsi une équation donnant la densité d'ilots stables en fonction du rapport D_{eff}/F similaire à l'équation (1.3) :

$$n_x^{\text{sat}} \sim \left(\frac{D_{\text{eff}}}{F} \right)^{\frac{-i^*}{i^*+2}} \text{ avec } \frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{x_A}{D_A} + \frac{x_B}{D_B} \quad (1.4)$$

Simulations par Monte-Carlo cinétique

Des résultats obtenus par simulation KMC sont en excellent accord avec la solution analytique (voir fig. 1.13.a). Les simulations KMC que nous avons effectuées reproduisent la croissance homogène d'ilots $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ sur une surface $\text{Pt}(111)$. Ces simulations montrent l'évolution de la densité d'ilots en fonction de la composition du codépôt. L'ensemble de nos simulations a été réalisé avec un flux de 0,1 MC/min, un taux de couverture final de 0,1 MC et les paramètres énergétiques *ad hoc* utilisés lors de ces simulations sont donnés dans le tableau 1.1. Le platine, qui a le coefficient de diffusion le plus faible, influe sur la densité d'ilots pour une large plage de composition (voir fig. 1.13.b). La densité d'ilots des codépôts dépend donc de l'espèce la moins diffusante pour un grand domaine de composition

| Flux total | $E_d(\text{Co})$ | $E_d(\text{Pt})$ | $E_b(\text{Co-Co})$ | $E_b(\text{Pt-Pt})$ | $E_b(\text{Co-Pt})$ |
|------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0,1 MC/min | 0,21 eV | 0,26 eV | 0,41 eV | 0,46 eV | 0,44 eV |

TABLE 1.1 – Paramètres utilisés pour les simulations KMC : E_d correspond à l'énergie de diffusion (voir éq. (1.2)) provenant de [Lundgren, 2000; Bott, 1996; Goyhenex, 2006] et E_b est l'énergie de liaison d'un dimère.

et cette dépendance est d'autant plus marquée que la température de croissance est élevée.

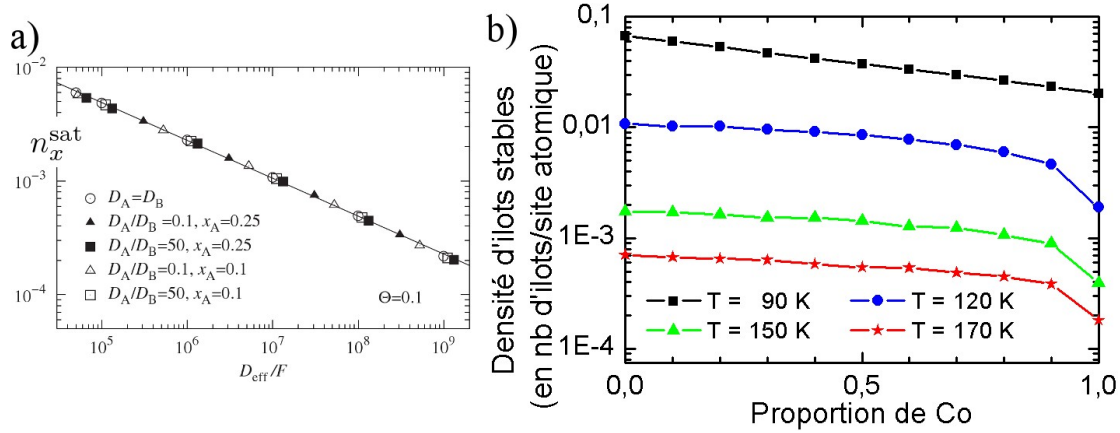


FIGURE 1.13 – (a) Densité d'îlots stables en fonction du rapport D_{eff}/F pour un taux de couverture de 0,1MC et des dimères stables ($i^* = 1$). Les différents types de points correspondent à des simulations KMC avec les paramètres indiqués dans la légende et la courbe en trait plein correspond à l'intégration numérique du système correspondant à l'équation (1.4) (figure extraite de [Einaïx, 2007]). (b) Densités d'îlots stables calculées par KMC en fonction de la composition du codépôt $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ pour différentes températures.

Les études par KMC permettent d'étudier la distribution de taille des îlots (voir fig. 1.14.a). L'organisation atomique des îlots peut également être étudiée. Dans le cas d'îlots dont la croissance a été réalisée à 200 K, ceux-ci ont une forme dendritique (voir fig. 1.14.b) et il n'y a pas de ségrégation des deux espèces chimiques par un éventuel mécanisme de diffusion en bord d'îlots pour les codépôts (voir fig. 1.14.c).

Il est également important d'avoir des informations sur la composition des îlots d'un codépôt et d'étudier si celle-ci a un lien avec la taille relative des îlots. À cette fin, nous avons évalué la composition moyenne des îlots par catégorie de taille. Nous avons séparé les îlots en deux distributions, peuplées d'îlots dont la taille est infé-

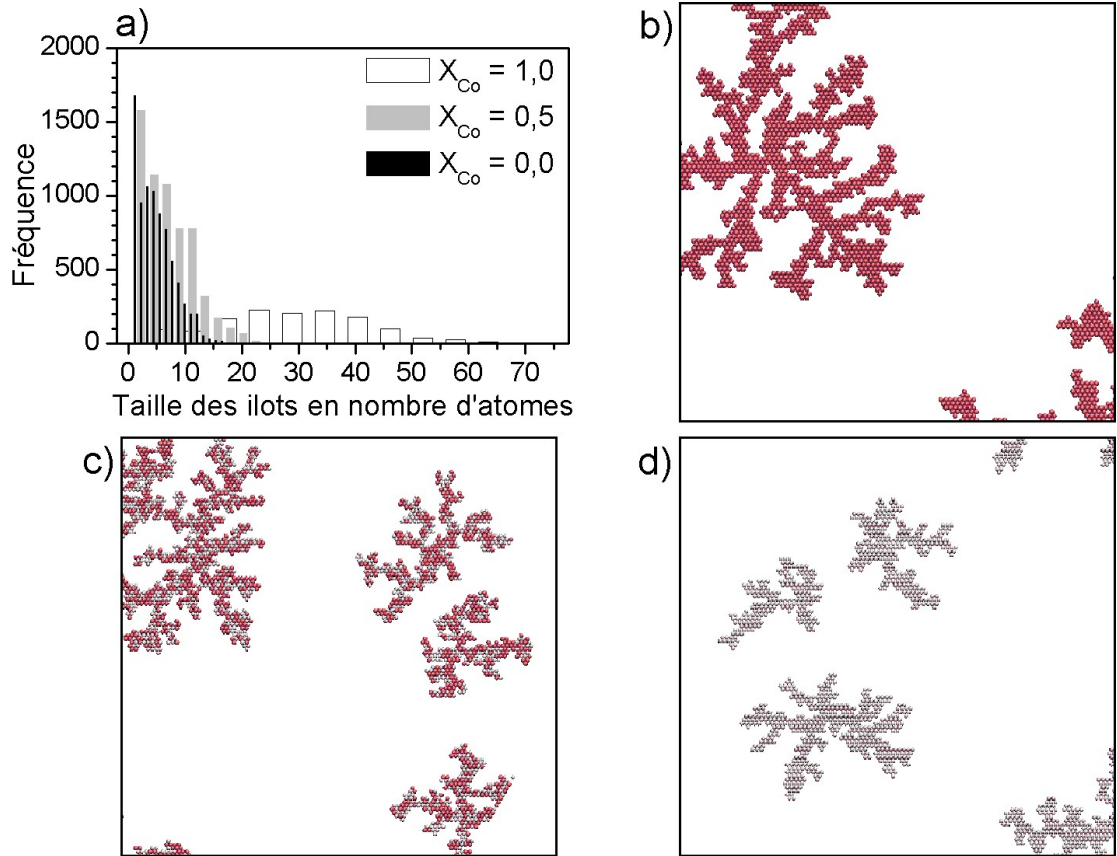


FIGURE 1.14 – Simulations KMC de différents codépôts : (a) Histogramme montrant les distributions de taille d'îlots déposés à 110K pour 3 compositions différentes. Images montrant la morphologie des îlots dont la croissance a été réalisée à 200K : (b) dépôt de cobalt pur (c) codépôt $Co_{50}Pt_{50}$ (d) dépôt de platine pur.

rieure pour l'une, supérieure pour l'autre, à la taille moyenne des ilots du codépôt. L'étude de différents codépôts en température révèle que ces deux distributions ont des compositions très différentes de la valeur moyenne pour des températures allant jusqu'à environ 150 K. Les ilots de petite taille ont une concentration très fortement enrichie en platine par rapport à la composition nominale du codépôt (plus de 60 % de platine pour un codépôt $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ à 100 K par exemple, voir fig. 1.15.a). Cet enrichissement en platine des petits ilots est compensé par un enrichissement des gros ilots en cobalt. Néanmoins, leur concentration s'écarte moins de la valeur nominale car à de faibles températures la distribution de taille est assez large et la quantité de platine supplémentaire dans les petits ilots n'affecte que peu la composition des plus gros (voir fig. 1.15.b). Ces effets sont dûs aux différences d'énergie de diffusion des deux espèces. Pour certaines plages de température, l'une des deux espèces diffuse et forme des ilots relativement gros par capture d'adatoms alors que l'autre espèce ne diffuse pratiquement pas. Ces effets dans le cas du cobalt et du platine s'atténuent avec l'augmentation de la température (voir fig. 1.15.c) et disparaissent pour des températures supérieures à environ 150 K.

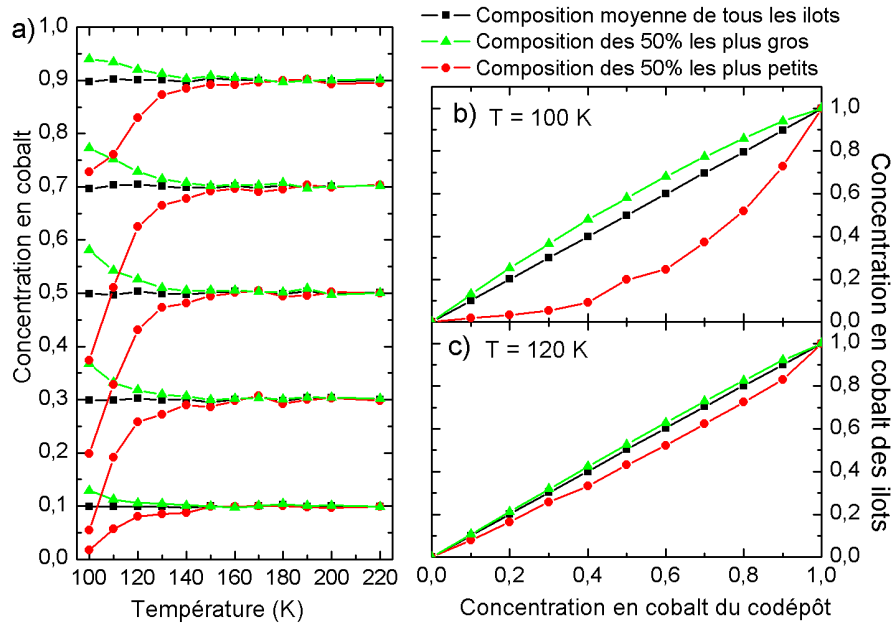


FIGURE 1.15 – Comparaison de la composition des ilots de petite et grosse taille par rapport à la composition nominale du codépôt : (a) Évolution de la composition en fonction de la température pour 5 codépôts ($\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$, $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$, $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ et $\text{Co}_{10}\text{Pt}_{90}$). Évolution des concentrations en fonction de la composition pour une température de (b) 100 K et de (c) 120 K.

1.2 Anisotropie magnétique du système (Co,Pt)

Après avoir présenté les propriétés structurales et les méthodes d'obtention de nanoparticules de cobalt-platine, nous allons introduire les propriétés magnétiques propres à ces objets, en particulier l'anisotropie magnétique qui est modifiée en basse dimension. Nous comparerons notamment les propriétés magnétiques des nanoparticules d'alliage (Co,Pt) avec celles du cobalt et de l'alliage (Co,Pt) massifs, afin de mettre en évidence le rôle de l'alliage et du passage à des tailles nanométriques. Nous rappellerons dans une première partie la notion de ferromagnétisme, ainsi que l'origine des différentes anisotropies magnétiques. Nous introduirons également la notion de « longueurs caractéristiques magnétiques », auxquelles les dimensions des nanostructures seront comparées. Nous examinerons, dans une seconde partie, les spécificités propres aux systèmes de taille nanométrique ou composés d'alliages.

1.2.1 Rappels sur l'anisotropie magnétique

1.2.1.1 Le magnétisme atomique

À l'état solide, seuls quelques éléments (le fer, le cobalt, le nickel et des terres rares) possèdent une aimantation spontanée. Pourtant de nombreux éléments sous forme atomique sont magnétiques, c'est-à-dire porteurs d'un moment magnétique permanent non nul. Rappelons brièvement le comportement magnétique d'atomes isolés, ce qui permettra de souligner les deux sources principales du magnétisme de la matière (en excluant la faible contribution du noyau), à savoir le moment orbital et le moment de spin électroniques. On rappelle qu'un électron en orbite autour d'un noyau peut être considéré classiquement comme une boucle de courant coïncidant avec son orbite, il en résulte un moment magnétique orbital proportionnel au moment cinétique orbital :

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{\mu_0 e}{2m_e} \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l} \quad (1.5)$$

où μ_B correspond au magnéton de Bohr. De même, du fait de son spin, l'électron possède un moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}_s = -g_e \mu_B \mathbf{s}$ avec un facteur de Landé, g_e , environ égal à 2.

Pour un atome libre composé de plusieurs électrons, seules les sous-couches électroniques partiellement remplies participent au moment magnétique. On utilise souvent le couplage L-S ou de Russel-Saunders [Stöhr, 2006] afin de décrire les interactions entre les moments cinétiques (orbitaux et de spin) de l'ensemble des électrons. On pose $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ est la somme des moments orbitaux des électrons et

$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ celle des spins². Ces deux moments sont couplés au travers de l'interaction spin-orbite pour former le moment cinétique total de l'atome $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ (voir fig. 1.16.a).

Hund a fourni des règles empiriques pour déterminer l'état de plus basse énergie d'un atome poly-électronique :

1. les valeurs des moments de spin individuels s_i des électrons sont celles qui donnent la valeur maximale du moment de spin total S
2. les valeurs des moments orbitaux individuels l_i sont celles qui donnent la valeur maximale du moment orbital total L
3. L et S se couplent parallèlement ($J = |L + S|$) si la couche est plus que demie-remplie et antiparallèlement si la couche est moins que demie-remplie ($J = |L - S|$).

La première règle provient du fait que les électrons cherchent à minimiser leur répulsion coulombienne. Ainsi d'après le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux fermions identiques ne peuvent avoir des nombres quantiques identiques, le fait d'avoir le même nombre de spin fait qu'ils ne peuvent avoir la même fonction orbitale, ce qui limite l'interaction coulombienne entre eux.

La seconde règle est due à une interaction entre moments orbitaux. L'origine s'explique moins facilement et réside dans la nécessité d'avoir du transfert entre les différentes orbitales pour conserver l'invariance par rotation. Ce transfert se fait d'autant plus facilement que les électrons possèdent un moment orbital de même signe [Étienne du Trémolet de Lacheisserie, 1999].

La dernière règle a pour source l'interaction spin-orbite entre \mathbf{L} et \mathbf{S} . Si la couche est plus qu'à demi-remplie, la configuration d'énergie minimale correspond à \mathbf{L} et \mathbf{S} alignés parallèlement et on a donc $J = |L + S|$. Au contraire, pour une couche moins qu'à demi-remplie \mathbf{L} et \mathbf{S} sont antiparallèles et on a alors $J = |L - S|$. L'atome de cobalt possède 27 électrons, il a la configuration électronique suivante : $\text{Co} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$. L'application des règles de Hund permet de déterminer que l'état de plus basse énergie correspond à $L = 3$ et $S = 3/2$ et comme la couche est plus qu'à demi-remplie $J = |L + S| = 9/2$ (voir fig 1.16.b). Le moment magnétique total de l'atome $\boldsymbol{\mu}_{\text{total}}$ associé à \mathbf{J} est donné par $\|\boldsymbol{\mu}_{\text{total}}\| = \|\boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S\| = -g\mu_B\|\mathbf{J}\| = 6\mu_B$.

1.2.1.2 L'origine de l'anisotropie magnétique

Le ferromagnétisme et l'anisotropie magnétocristalline

De nombreux éléments présentant un moment magnétique dans le cas d'un atome isolé ne possèdent pas d'aimantation spontanée sous forme massive. Ces

2. Cette approche est justifiée lorsque le couplage entre \mathbf{l}_i et \mathbf{s}_i est dominant (couplage entre \mathbf{l}_i et \mathbf{s}_j faible), ce qui est le cas pour $Z < 50$. Pour les éléments plus lourds, tels les actinides, on effectue d'abord le couplage $\mathbf{j} - \mathbf{j}$.

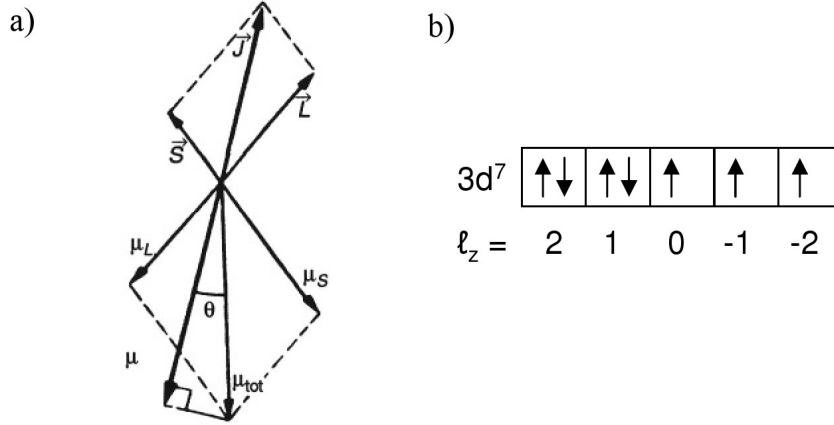


FIGURE 1.16 – **(a)** Schéma montrant les différents moments cinétiques et magnétiques d'un atome isolé. On notera que le moment magnétique de spin est deux fois plus grand que le moment cinétique associé en raison du facteur de Landé qui vaut environ deux pour le spin de l'électron. **(b)** Remplissage de la sous-couche 3d dans le cas de l'atome de cobalt.

modifications proviennent des effets d'hybridation électroniques qui donnent naissance à la structure de bande du matériau. De même, si l'on divise l'aimantation spontanée du cobalt massif (phase HC) par sa densité atomique, on obtient un moment magnétique par atome de $1,71 \mu_B$, inférieure aux $6 \mu_B$ de l'atome isolé.

L'existence d'un ordre magnétique dans les solides peut s'expliquer par le modèle de Stoner. Celui-ci repose sur une description du magnétisme à partir d'électrons délocalisés ou itinérants. Selon ce modèle, lorsque la densité d'états au niveau de Fermi est suffisamment importante, il devient énergétiquement favorable pour la bande de se décomposer en deux sous-bandes correspondant aux deux valeurs que peut prendre le spin des électrons et ces sous-bandes seront séparées en énergie par l'interaction d'échange³ (voir fig. 1.17), le matériau possède alors une aimantation spontanée. L'existence d'un moment magnétique spontané dépend donc de la nature du matériau au travers des propriétés de sa structure de bande et résulte d'une compétition entre l'interaction coulombienne (échange) et l'énergie cinétique des électrons 3d. Il en résulte que les matériaux susceptibles d'être aimantés spontanément présentent une densité d'états importante au niveau de Fermi. Selon ce modèle, le moment magnétique $|m|$ (uniquement dû au spin) est défini à partir de la différence d'occupation des deux sous bandes :

$$|m| = \mu_B (N_e^{\text{maj}} - N_e^{\text{min}}) \quad (1.6)$$

3. Il s'agit de la même interaction que celle décrite pour justifier la première règle de Hund mais qui s'applique ici à des électrons appartenant à une structure de bande.

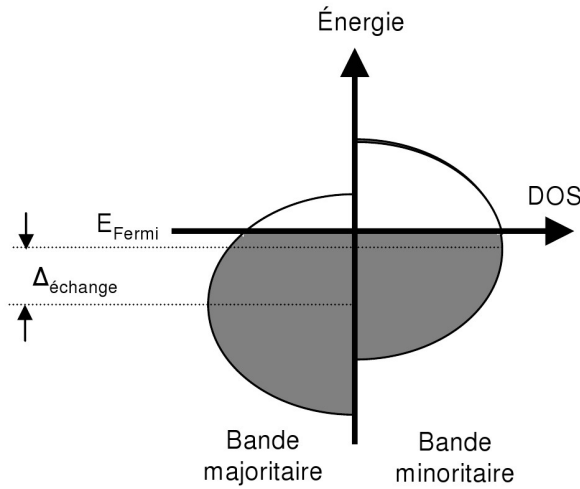


FIGURE 1.17 – *Modèle de Stoner du ferromagnétisme pour des métaux 3d. Les parties grisées, en dessous du niveau de Fermi E_F , correspondent à des états occupés par des électrons et les niveaux vides au dessus de E_F à des trous. Par simplification, les états 4s ne sont pas représentés.*

Ce modèle permet d'expliquer le passage du moment de spin de $3 \mu_B$ dans l'atome isolé à $1,57 \mu_B$ dans le solide, mais il n'est pas suffisant pour expliquer la très forte diminution du moment magnétique orbital qui passe de $3 \mu_B$ dans l'atome isolé à $0,14 \mu_B$ dans le solide (la somme des moment de spin et orbital donnant la valeur du moment total de $1,71 \mu_B$).

Il est nécessaire d'utiliser une description à partir d'électrons localisés plutôt qu'itinérants pour expliquer l'origine de cette extinction ou « quenching » du moment orbital dans les solides cristallins. Selon la théorie du champ cristallin (ou la théorie équivalente du champ fort de ligands), les liaisons entre les différents atomes se formant suivant des directions imposées par le réseau cristallin, ceci provoque la suppression du caractère isotrope des orbitales qui prévalait dans le cas de l'atome isolé. Il faut alors décrire les orbitales 3d à l'aide de combinaisons des harmoniques sphériques. Ces combinaisons donnent des fonctions d'onde réelles qui ont un moment orbital nul (voir fig. 1.18). La prise en compte de l'interaction spin-orbite (faible $\sim 0,05$ eV devant le champ cristallin $\sim 0,5$ eV dans les métaux de transitions) provoque le mélange de ces orbitales pour donner naissance à de nouveaux états qui possèdent un moment orbital non nul et anisotrope (voir fig. 1.18). L'interaction spin-orbite couple le moment de spin (qui résulte de l'interaction d'échange) avec le moment orbital. Ce dernier étant anisotrope, car dépendant du réseau cristallin, l'énergie de couplage est anisotrope. La symétrie du réseau cristallin influe sur la valeur de la constante de couplage spin-orbite, il

a ainsi été calculé que ce couplage est plus fort dans du cobalt en phase HC que dans le même matériau en phase CFC [Eriksson, 1990].

En résumé, l'interaction coulombienne permet l'existence d'un moment de spin non nul, le champ cristallin rend les orbitales 3d anisotropes et le couplage spin-orbite modifie ces orbitales et lie le moment de spin au moment orbital.

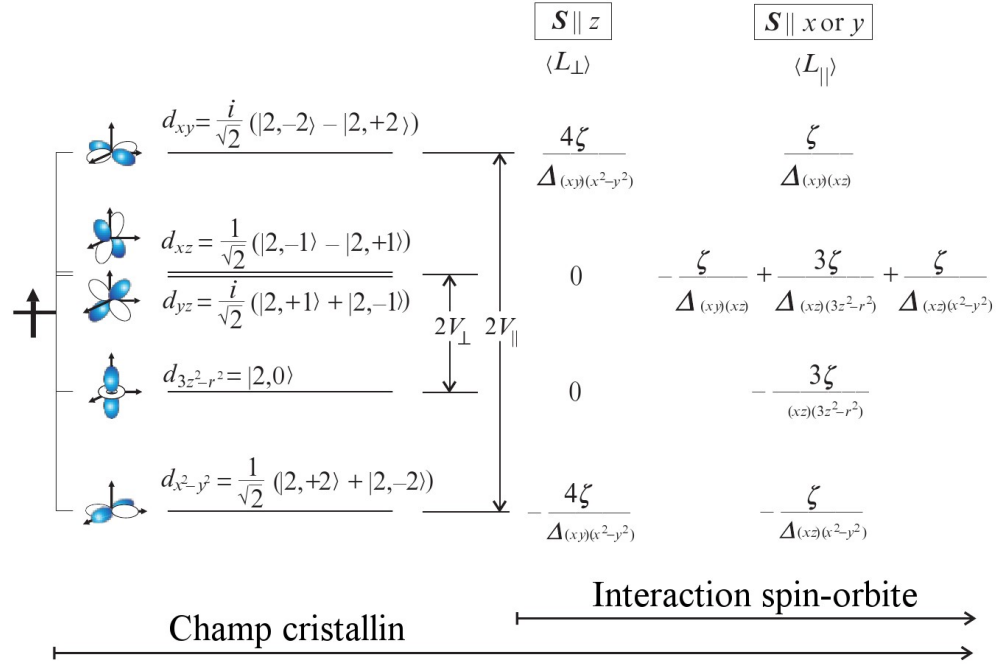


FIGURE 1.18 – Moments orbitaux dans le modèle du champ cristallin avec une symétrie tétragonale. La sous-bande majoritaire est supposée pleine et donc seule une orientation de spin est représentée. Les orbitales résultant du champ cristallin ont un moment orbital nul. Seul l'interaction spin-orbite permet l'obtention de nouveaux états ayant un moment orbital anisotrope qui est représenté en fonction de deux orientations possibles du spin (figure extraite de [Stöhr, 2006]).

L'origine de l'anisotropie magnétocristalline explique pourquoi l'on développe généralement ce terme de façon phénoménologique à partir de la direction de l'aimantation en respectant les symétries cristallines. Signalons que les effets magnéto-élastiques découlent également de l'anisotropie magnétocristalline.

L'interaction dipolaire magnétique

Chaque moment magnétique peut être assimilé à un dipôle magnétique créant un champ magnétique. Chaque moment interagit donc à longue portée avec l'ensemble des autres moments magnétiques composant le matériau. Ce champ est qualifié de

« démagnétisant » à l'intérieur de la matière aimantée car la minimisation de l'énergie impose qu'il soit orienté dans une direction opposée à celle de l'aimantation. Si l'on considère un système magnétique ayant une forme donnée non sphérique, comme une ellipsoïde par exemple (et dont l'on suppose l'anisotropie magnétocristalline nulle), son énergie dépendra de l'orientation de l'aimantation en raison de cette interaction dipolaire. La configuration de plus basse énergie alignera ainsi l'aimantation suivant la direction du grand axe dans le cas de l'ellipsoïde. Cette forme d'anisotropie est qualifiée d'*anisotropie de forme*.

Une seconde conséquence de l'existence de cette interaction dipolaire magnétique, indépendante de la forme car présente également dans un système sphérique, est la formation de domaines magnétiques dans les matériaux macroscopiques. Ces derniers permettent la réduction de la *self-energy* d'interaction magnéto-statique due à l'existence de ce champ (voir infra. § 1.2.1.3).

La prise en compte de cette anisotropie de forme vient s'ajouter à celle de l'anisotropie magnétocristalline dans l'évaluation de l'énergie d'anisotropie magnétique d'un système magnétique, qui est définie comme l'énergie nécessaire pour tourner l'aimantation de l'axe facile à l'axe difficile.

1.2.1.3 Longueurs caractéristiques

Selon une approche utilisant les électrons localisés, les moments magnétiques portés par chaque atome sont couplés entre eux dans un matériau ferromagnétique. Cette interaction d'échange inter-atomique (positive dans le cas d'un matériau ferromagnétique) tend à orienter les moments magnétiques parallèlement les uns aux autres. On peut donc assimiler l'interaction d'échange à une force entre les moments \mathbf{m} que l'on peut exprimer par un Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{\text{échange}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \quad (1.7)$$

L'intégrale d'échange J_{ij} décroît très rapidement en fonction de la distance ce qui explique pourquoi l'interaction d'échange est à courte portée.

L'utilisation de « longueurs magnétiques caractéristiques » permet de définir les tailles du système en dessous desquelles cette interaction d'échange est dominante. Ces longueurs caractéristiques nous renseignent sur l'état magnétique du système et sur le mécanisme de modification de la direction de l'aimantation.

La longueur d'échange

Cette longueur caractéristique résulte de la compétition entre l'interaction d'échange qui favorise l'alignement des moments magnétiques et l'énergie d'interaction dipolaire qui défavorise cet alignement à travers la création de domaines. C'est par

exemple cette longueur qui détermine le passage d'un état de vortex à un état « macromoment » pour une nanoparticule cylindrique d'anisotropie magnétocristalline nulle. Pour définir cette longueur, on introduit la constante d'échange du matériau, $A_{\text{éch}}$ ⁴, qui permet d'exprimer la densité d'énergie d'échange du matériau de façon continue comme $\varepsilon_{\text{éch}} = A_{\text{éch}} (\nabla \cdot \mathbf{m})^2$. On peut alors définir la longueur d'échange comme :

$$L_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{A_{\text{éch}}}{K_{\text{dip}}}} = \sqrt{\frac{2A_{\text{éch}}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (1.8)$$

Signalons que cette longueur est parfois définie sans le facteur deux [Étienne du Trémolet de Lach

Pour le cobalt massif, les différentes valeurs rencontrées, formulées suivant l'équation (1.8), fluctuent principalement en raison de la difficulté à déterminer précisément la valeur de la constante d'échange $A_{\text{éch}}$. On trouve ainsi dans la littérature des valeurs allant de 2 nm [Rohart, 2007] à 7 nm [Jamet, 2001] en passant par 3,37 nm [Li, 2001].

La largeur de paroi de domaine

La largeur de paroi de domaine représente la largeur sur laquelle la transition entre des domaines d'aimantation avec des orientations différentes se fait, les moments magnétiques à l'intérieur de cette paroi subissant de façon continue une rotation afin de passer de l'orientation d'un domaine à celle de l'autre. Cette largeur résulte de la compétition entre l'énergie d'échange qui tend à maximiser l'épaisseur de cette paroi, en ne faisant tourner les moments magnétiques voisins d'un angle très faible et l'énergie d'anisotropie magnétique qui tend à diminuer le nombre de moments non alignés suivant des directions faciles et donc à réduire l'épaisseur de cette paroi. On peut donc définir la largeur de paroi de domaine δ comme :

$$\delta \propto \sqrt{A_{\text{éch}}/K} \quad (1.9)$$

Cette largeur vaut environ 4,4 nm dans le cas du cobalt (en ayant retenu une constante d'échange de 10^{-11} J/m et une anisotropie de $0,53$ MJ/m³). Dans le cadre de ce travail de recherche nous ne travaillerons que sur des systèmes de taille inférieures à cette largeur de paroi et resteront dans l'hypothèse monodomaine.

1.2.2 Le magnétisme dans les nanostructures et les systèmes alliés

Les objets de taille nanométrique présentent des comportements originaux comme l'exaltation du moment magnétique (voir fig. 1.19) voire l'apparition d'un

4. Cette constante est liée à J dans le cas d'un réseau CFC par $A_{\text{éch}} = 8\sqrt{2}Jm^2/a$ où a est la distance entre premiers voisins.

moment magnétique permanent pour des éléments n'étant pas magnétiques à l'état massif. Nous allons détailler dans cette partie les différents mécanismes modifiant les propriétés magnétiques dans les nano-objets.

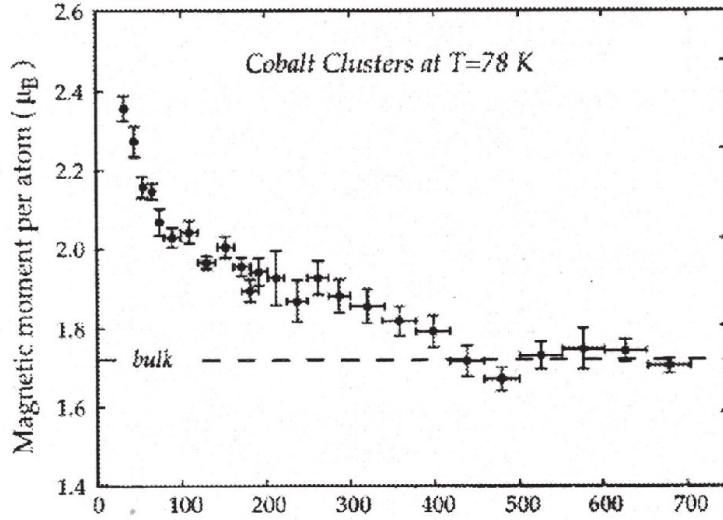


FIGURE 1.19 – *Moment magnétique moyen par atome pour des agrégats libres de cobalt en fonction de leur taille (figure extraite de [Billas, 1994]).*

1.2.2.1 Effets de taille

La particularité des systèmes de taille nanométrique est leur très forte proportion d'atomes de surface. La rupture de la symétrie au niveau de la surface provoque notamment d'importantes modifications de la structure de bande électronique.

On peut ainsi définir à partir du modèle des liaisons fortes avec l'approximation au second moment (présenté dans le chapitre 4.2) la largeur de bande comme $W_b \approx 2\sqrt{Z}h(r_{nn})$, où Z est la coordinence des atomes et h est l'intégrale de saut fonction de la distance entre premiers voisins. La diminution de la coordinence des atomes de surface se traduit ainsi par un rétrécissement de la largeur de la bande $3d$ dans les métaux de transition. Le nombre d'états restant constant dans cette bande, ce rétrécissement s'accompagne d'une augmentation de la densité d'états, notamment au niveau de Fermi. Cette augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi conduit suivant le modèle de Stoner à une augmentation relative du décalage entre sous-bandes polarisées en spin et donc à une augmentation du moment de spin. Des calculs théoriques [Eriksson, 2000] prédisent une augmentation de 11 % du moment magnétique de spin en surface dans le cas du cobalt en phase CFC.

À côté de ces effets sur le moment de spin, les surfaces jouent un rôle important dans l'exaltation du magnétisme orbital dans les nanostructures. La brisure de symétrie créée par la surface provoque une modification du champ cristallin ressenti par les orbitales $3d$ qui peuvent alors être distinguées en fonction de leur orientation vis-à-vis de la surface (voir fig. 1.20.a). Il en résulte une diminution du quenching (voir fig. 1.20.b) et cette augmentation du moment orbital au niveau de la surface s'accompagne d'une augmentation de son anisotropie (voir fig. 1.20.d). Le rétrécissement de la largeur de bande en surface participe légèrement à l'aug-

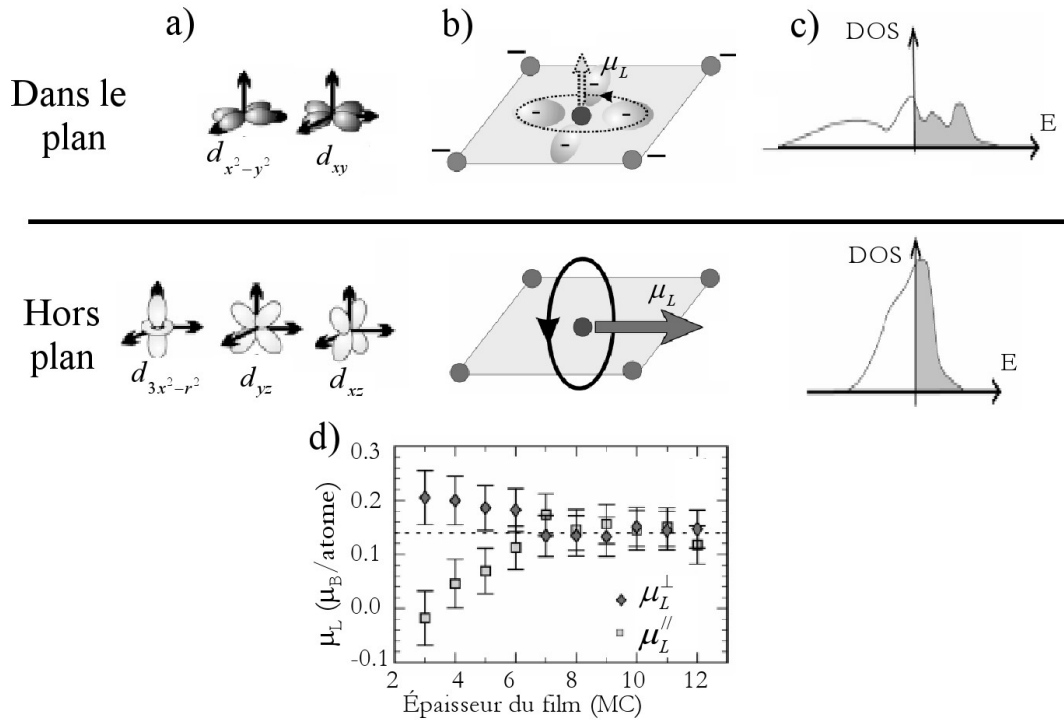


FIGURE 1.20 – (a) Répartition des orbitales en fonction de leur orientation par rapport à la surface. (b) « Quenching » du moment orbital plus important pour les orbitales dans le plan que celles perpendiculaires. (c) Illustration de l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi. (d) Évolution de l'anisotropie du moment orbital en fonction de l'épaisseur d'une couche mince de cobalt recouverte sur ses faces par des couches d'or (figures extraite de [Weller, 1995; Rohart, 2005b]).

mentation du moment orbital (voir fig. 1.20.c) et l'augmentation du moment de spin due à ce rétrécissement provoque également l'augmentation du moment orbital en renforçant l'interaction spin-orbite [Tischer, 1995].

Il est intéressant de noter que l'on peut montrer [Bruno, 1989] sous certaines conditions (telles le remplissage de la sous-bande majoritaire), que la différence

d'énergie du couplage spin-orbite d'un système uniaxial entre les axes difficile et facile peut être directement reliée à l'anisotropie du moment orbital selon :

$$\Delta E_{\text{SO}} = \zeta[\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{\text{difficile}} - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{\text{facile}}] \propto \frac{\zeta}{4\mu_B} (m_o^{\text{facile}} - m_o^{\text{difficile}}) \quad (1.10)$$

Ce modèle appliqué à des nanostructures bidimensionnelles supportées (l'axe étant défini par la normale à la surface) est en accord avec des résultats expérimentaux (voir fig. 1.21).

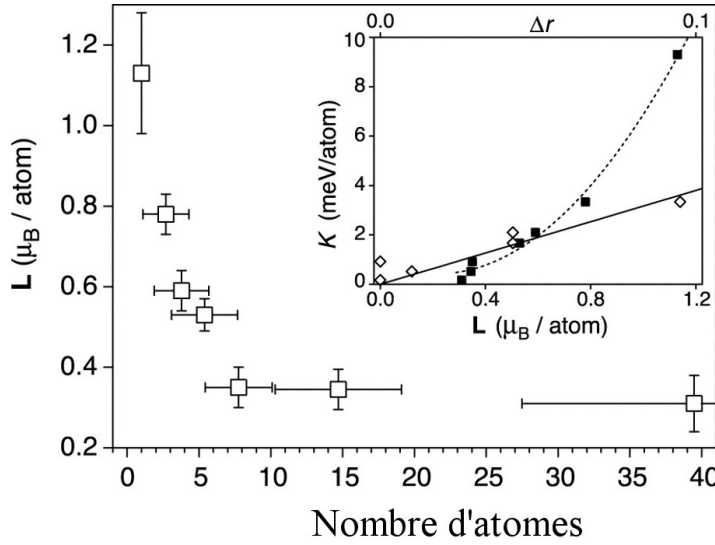


FIGURE 1.21 – *Moment magnétique orbital en fonction du nombre moyen d'atomes composant des agrégats de cobalt déposés sur une surface de platine (111). En encart, évolution de l'anisotropie magnétique en fonction du moment orbital (axe du bas et carrés pleins) ou d'une quantité proportionnelle à l'anisotropie du moment orbital (axe du haut et losanges vides). L'évolution en fonction de l'anisotropie du moment se fait linéairement (courbe en trait plein), en accord avec l'équation (1.10) (figure extraite de [Gambardella, 2003]).*

1.2.2.2 Effets d'alliage

On vient de voir que la réduction de la dimensionnalité permet de modifier les propriétés magnétiques de matériaux par rapport à leur forme massive. De même, la modification de l'environnement chimique d'un élément peut modifier ses caractéristiques magnétiques. Les alliages massifs FePt ou CoPt sous forme $L1_0$ ou $L1_2$ présentent ainsi des anisotropies supérieures à celles du fer ou du cobalt seuls. L'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ possède par exemple dans sa phase ordonnée $L1_0$ une MAE

vingt fois supérieure [Grange, 2000] à celle du cobalt pur sous forme hexagonale compacte. Des études expérimentales et théoriques sur l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ montrent que le moment magnétique total moyen (sans distinction entre les atomes de cobalt et de platine) diminue de façon monotone avec l'augmentation de la concentration en platine, les variations entre les phases ordonnées et désordonnées étant faibles (voir fig. 1.22).

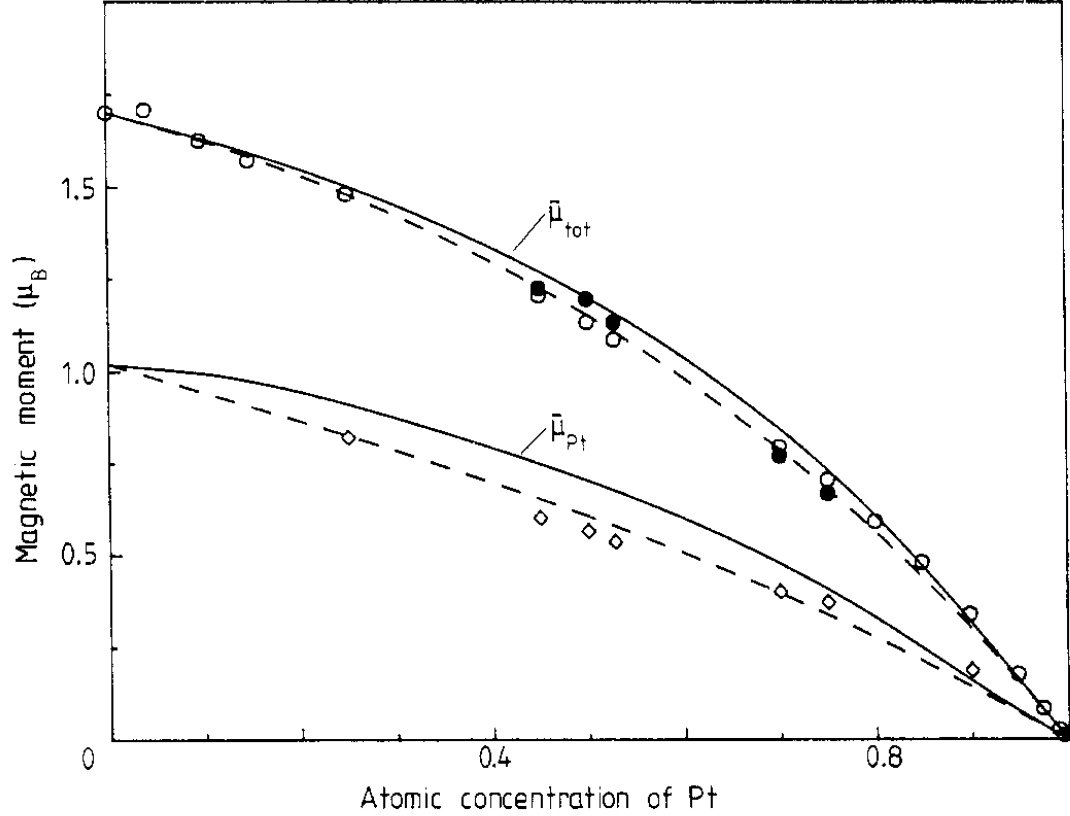


FIGURE 1.22 – Dépendance du moment magnétique moyen en fonction de la concentration en platine de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Les courbes en trait plein et pointillés correspondent respectivement aux phases ordonnée et désordonnée. Les points expérimentaux sont représentés pour ces phases respectivement par des cercles pleins et vides (figure extraite de [Sanchez, 1989]).

Des calculs *ab initio* ont permis de déterminer l'évolution des moments orbitaux et de spin en fonction de la composition et ceci pour chaque espèce chimique dans le cas d'alliages ordonnés [Sipr, 2008]. Le moment de spin du cobalt augmente ainsi avec la concentration en platine (voir fig. 1.23.a). Ceci s'explique par la réduction des effets d'hybridation entre atomes de cobalt ainsi que par l'augmentation

des distances interatomiques. L'évolution du moment de spin du platine est plus complexe et nécessite la prise en compte des atomes de cobalt voisins qui induisent le moment sur l'atome de platine (voir fig. 1.23.b).

Le moment orbital dans un solide cristallin ayant pour origine l'interaction spin-orbite, on s'attendrait à ce que l'augmentation du moment de spin des atomes de cobalt se traduise par une augmentation du moment orbital, hors on observe l'inverse (voir fig. 1.23.c). Ceci est dû à la nécessité de prendre en compte la forte interaction spin-orbite des atomes de platine qui affecte par hybridation le moment orbital du cobalt et provoque sa diminution. La contribution du couplage des atomes de cobalt environnants étant faible pour le platine, son moment orbital évolue en meilleur accord avec l'évolution de son moment de spin (voir fig. 1.23.d). Il faut signaler que les résultats donnés dans la figure 1.23 ne montrent pas l'aniso-

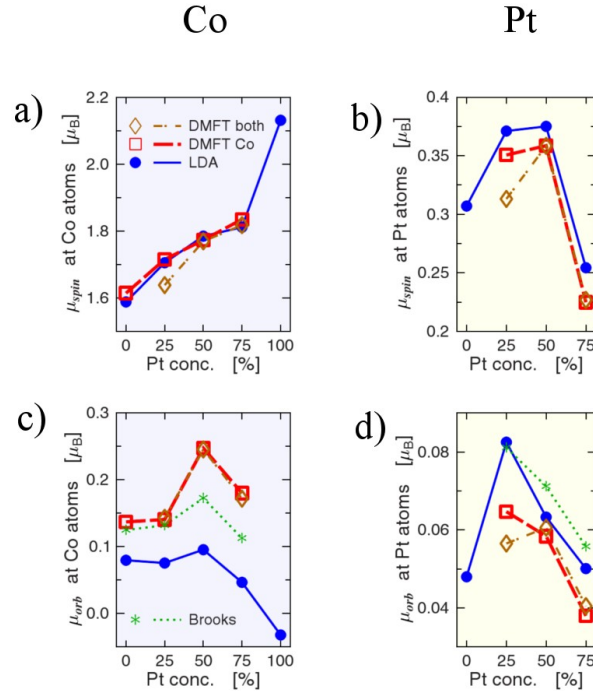


FIGURE 1.23 – Moments magnétique de spin des atomes de cobalt (a) et de platine (b) et moment orbitaux de ces mêmes espèces, respectivement (c) et (d). Les multiples courbes correspondent à différentes méthodes de calcul ab initio. Les valeurs correspondant à des compositions de l'alliage où la concentration de l'élément est nulle correspondent à des atomes insérés en tant qu'impuretés (figure extraite de [Sipr, 2008]).

tropie des différents moments. Celle-ci est faible (de l'ordre de 3 %) pour toutes les compositions à l'exception de la phase tétragonale $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ qui provoque une anisotropie des moments orbitaux des atomes de cobalt et de platine plus importante.

Selon le modèle de Bruno présenté précédemment (voir éq. (1.10)), la forte énergie d'anisotropie magnétique de la phase $L1_0$ peut être reliée à cette anisotropie du moment orbital.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pendant ce travail de thèse. L'ensemble des expériences s'est déroulé dans un environnement ultra-vide (UHV pour Ultra High Vacuum) afin de conserver les surfaces propres pendant plusieurs jours. Nous avons utilisé plusieurs techniques complémentaires pour caractériser nos échantillons : la microscopie à effet tunnel pour étudier leurs propriétés morphologiques et structurales et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism) pour étudier leurs propriétés magnétiques.

2.1 Dispositif expérimental

Nous présentons tout d'abord dans cette partie le principe d'une enceinte ultra-vide comme celles où nous avons réalisé et étudié nos échantillons puis dans un second temps les méthodes de préparation des surfaces et de croissance des échantillons.

2.1.1 Le bâti ultra-vide

La croissance de nanostructures sur des surfaces auto-organisées nécessite un environnement UHV afin de limiter au maximum la contamination par les molécules présentes à l'intérieur de l'enceinte. Cette absence de pollution de la surface est indispensable pour la croissance contrôlée des nanostructures et permet leur étude pendant une période de plusieurs jours. Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur plusieurs enceintes ultra-vide (deux dans notre salle d'expérience ainsi qu'une en synchrotron), nous présentons l'enceinte contenant le STM à température variable ainsi que le dispositif de caractérisation magnétique par MOKE (pour Magneto-Optic Kerr Effect) qui est la plus représentative des trois. Cet ensemble

expérimental se compose de trois chambres (voir fig. 2.1) reliées entre elles ainsi que d'un sas permettant l'introduction des échantillons et des pointes STM. La pression de base à l'intérieur de cet ensemble est d'environ 3×10^{-11} mbar. Ce vide est assuré par un ensemble composé de différentes pompes permettant d'atteindre des niveaux de vide de plus en plus poussés. On dispose tout d'abord de pompes

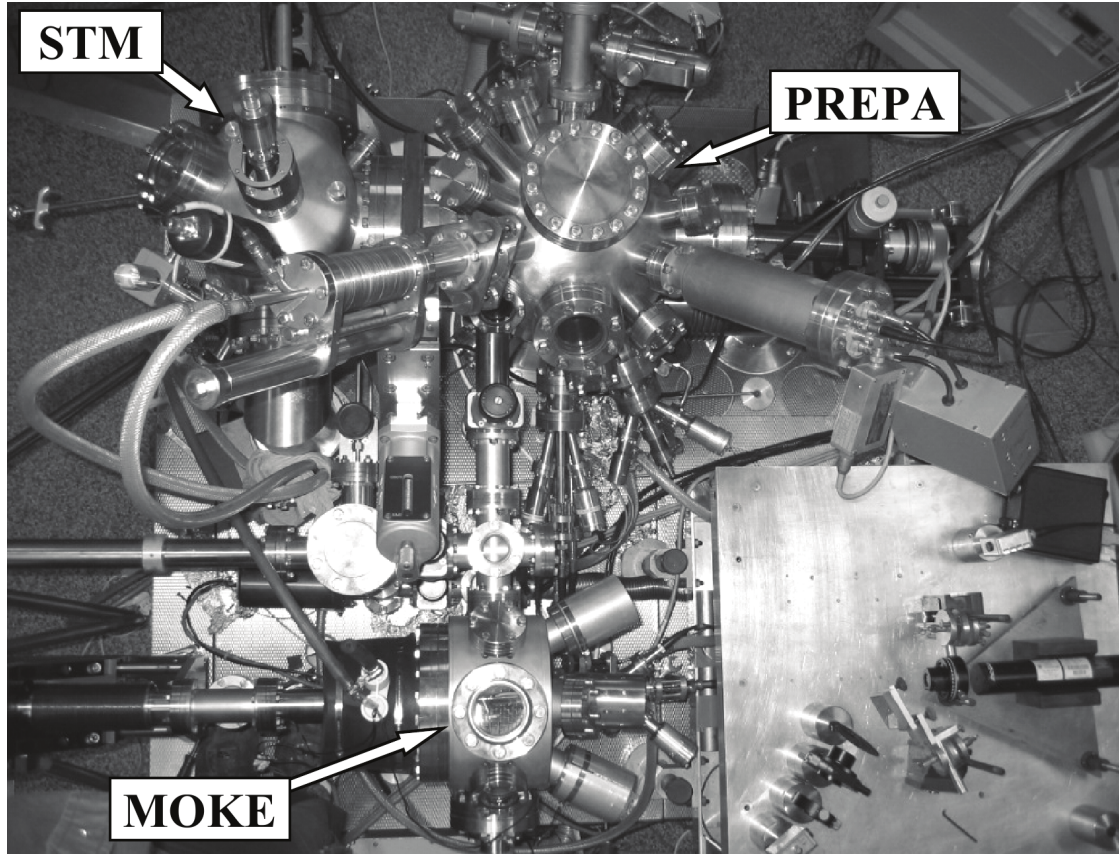


FIGURE 2.1 – Bâti ultra-vide sur lequel on distingue les 3 chambres : préparation, STM et MOKE.

dites *primaires* qui permettent d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-3} mbar. Une fois ce vide atteint, on utilise en aval des pompes turbo-moléculaires qui fonctionnent par rotation d'aubes à grande vitesse (80 000 tr/min) et sur lesquelles les molécules encore présentes rentrent en collision et sont expulsées vers la pompe primaire. Ces pompes permettent d'atteindre un vide limite d'environ 10^{-10} mbar. On utilise alors des pompes ioniques qui ionisent les molécules restantes et les accélèrent contre une des électrodes en appliquant un champ électrique de plusieurs kilovolts. Celles-ci sont alors piégées par l'électrode en titane. Ces pompes ioniques sont couplées à des sublimateurs de titane. Elles ont l'avantage contrairement aux

pompes turbo-moléculaires de ne pas avoir de parties en rotation et ne créent donc pas de vibrations, ce qui est très avantageux pour réaliser des images avec le STM. Les pompes turbo-moléculaires et ioniques sont réparties dans les différentes chambres afin d'assurer un vide homogène. Les chambres *STM* et *MOKE* disposent ainsi chacune d'une pompe ionique et la chambre de préparation comporte une pompe turbo-moléculaire associée à une pompe ionique. Cette dernière chambre sert à nettoyer les surfaces des échantillons ainsi qu'à les caractériser, elle comporte :

- un canon à ions qui permet de réaliser la première étape de nettoyage des échantillons en les bombardant d'ions Ar^+ d'énergie allant de 0.2 à 1,5 keV ;
- un bras manipulateur sur lequel est installé un four à bombardement électronique, il permet d'effectuer la seconde étape du nettoyage en chauffant les échantillons jusqu'à 1 200 K si nécessaire ;
- un ensemble LEED/Auger (diffraction d'électrons lents/spectroscopie Auger) permettant de caractériser structurellement et chimiquement les échantillons.

La chambre *STM* contient un microscope à effet tunnel à température variable (50 à 900 K). Deux évaporateurs permettant les dépôts de cobalt et de platine sont installés dans cette chambre. Ils sont situés de telle manière que l'on puisse effectuer les évaporations avec l'échantillon installé dans le STM. La dernière des trois chambres est dédiée à l'étude du magnétisme des échantillons, elle dispose d'un cryostat à flux régulable en température permettant de faire varier la température de l'échantillon de 50 à 500 K. Une table optique située en dehors de l'enceinte lui est adjacente, elle permet d'installer le montage pour faire des mesures par *MOKE*. La chambre dispose de trois hublots qui permettent de cibler (avec le laser) l'échantillon suivant des orientations longitudinale ou polaire. Une bobine ou un électro-aimant extérieurs à l'enceinte permettent d'appliquer respectivement un champ magnétique polaire ou longitudinal. Il est à noter que ce montage a servi au cours de ma thèse pour mesurer le magnétisme de plots de cobalt encapsulés par du platine, résultats non présentés dans ce manuscrit.

2.1.2 Réalisation des échantillons

2.1.2.1 Préparation des surfaces métalliques

Les substrats métalliques sur lesquels nous effectuons la croissance des nanostructures devant être d'une bonne qualité cristalline et chimique, nous présentons ici les techniques de préparation des surfaces métalliques servant de substrat pour les dépôts. L'ensemble des échantillons obtenus au cours de cette thèse a été réalisé sur la surface (111) de monocristaux d'or. Ceux-ci sont chimiquement purs à 99,999 % et leur cristallisation a été obtenue par le procédé de Czochralski. Les monocristaux obtenus sont alors orientés par diffraction Laué des rayons X suivant

la direction désirée avant d'être coupés par électro-érosion à fil puis la surface obtenue est attaquée à l'eau régale. À ce stade, la surface obtenue est très rugueuse et il faut effectuer un polissage mécanique pour obtenir une surface lisse.

Une fois introduit dans l'enceinte UHV, il est nécessaire de nettoyer la surface des monocristaux de tous les contaminants qui se sont déposés à pression ambiante en effectuant des cycles de bombardement-recuit. Ces cycles permettent également de nettoyer un dépôt en enlevant les nanostructures présentes sur la surface et de revenir à une surface métallique propre et reconstruite. On contrôle par STM la propreté de la surface obtenue après un cycle en vérifiant l'absence d'atomes insérés dans la surface. Le nettoyage de nanostructures précédemment déposées s'obtient généralement en 2 à 3 cycles, composés des étapes suivantes :

Bombardement Le principe du bombardement ionique est d'envoyer des ions avec une grande énergie cinétique contre la surface à nettoyer pour arracher des atomes (atomes d'éléments adsorbés sur la surface ou appartenant à celle-ci). On utilise pour cela de l'argon, un gaz assez lourd (pour arracher le plus d'atomes) et inerte (pour ne pas interagir chimiquement). On établit une pression partielle d'environ 10^{-6} mbar d'argon dans la chambre de préparation puis l'on ionise ce gaz avec un faisceau d'électrons. Les ions Ar^+ sont alors accélérés vers la surface de l'échantillon par une haute tension (900 volts dans notre cas). Ils entrent en collision avec la surface et l'énergie libérée éjecte des atomes de surface. La vitesse d'abrasion est de l'ordre d'environ un plan atomique par minute.

Recuit La surface obtenue après le bombardement est alors débarrassée des éléments auparavant présents sur sa surface (contaminants, espèces précédemment déposées) mais elle a une rugosité très importante. On chauffe donc par bombardement électronique (technique détaillée dans le paragraphe suivant sur les évaporateurs) l'échantillon à une température d'environ 750 K pour activer la diffusion des atomes de surface qui viennent combler les trous et aplanir les aspérités. On obtient ainsi une surface avec de grandes terrasses (200 – 300 nm) d'orientation (111) qui présente la reconstruction en chevrons typique de la surface $\text{Au}(111)$, présentée au chapitre 1.1.3.2.

2.1.2.2 Croissance par dépôts métalliques

Une fois la surface propre on peut y déposer les matériaux afin d'étudier leur croissance et leur magnétisme. On utilise pour cela la méthode d'évaporation thermique sous vide qui consiste à projeter balistiquement les atomes en phase gazeuse sur la surface de l'échantillon. Le matériau à déposer (ou *évaporant*) disposé dans un creuset ou sous la forme d'un barreau, est chauffé par bombardement électronique : une différence de potentiel est appliqué entre le matériau métallique et un

filament dans lequel on fait circuler un courant. Le principe de fonctionnement de ces évaporateurs est basé sur un filament (en tungstène thorié) dans lequel on fait passer un courant (d'environ 2 A). Les électrons émis au niveau du filament sont ensuite accélérés en direction de l'évaporant sur lequel on applique une haute tension de 1 000 V. Ceci permet de chauffer l'évaporant jusqu'à ce que sa pression de vapeur saturante soit supérieure à celle régnant dans l'enceinte UHV.

Le matériau à évaporer (sous la forme de barreau dans les cas du cobalt et du platine) est chauffé par bombardement électronique, ce qui permet d'obtenir un flux d'atomes évaporés. Un circuit d'eau refroidit les parois internes du four afin de s'assurer que l'on dépose uniquement l'espèce chimique du barreau. Les atomes de l'évaporant sont collimatés vers la surface de l'échantillon par une simple buse dotée d'un obturateur permettant de contrôler précisément le temps d'exposition de l'échantillon. La quantité de matière déposée sur la surface ou taux de couverture (noté θ) s'exprime en nombre d'atomes par unité de surface ou monocouche (MC pour monocouche). Un taux de couverture d'une monocouche signifie que l'on a déposé l'équivalent d'un plan atomique, soit environ $1,4 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² pour la surface Au(111) reconstruite. Les flux de matière déposés s'expriment en MC/min et sont typiquement de l'ordre de 10^{-2} MC/min. On peut faire varier les flux en jouant sur le courant du filament de l'évaporateur, ce qui change le nombre d'électrons bombardant le barreau, on contrôle également le flux grâce à une mesure effectuée en bout de buse du courant I_{flux} généré par les ions évaporés. On peut donc contrôler la composition respective en cobalt et en platine des systèmes que l'on fait croître en adaptant les flux.

2.2 Microscopie et spectroscopie par effet tunnel

L'utilisation de l'effet tunnel en microscopie a été introduit par Binnig et Rohrer en 1982 [Binnig, 1982]. Le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope), de par sa grande sensibilité latérale (de l'ordre du centième de nanomètre) et verticale (de l'ordre du picomètre) permet de caractériser des structures jusqu'à l'échelle atomique, ce qui en fait un outil essentiel dans l'étude des nanostructures sur surfaces. C'est de plus une technique extrêmement versatile qui permet de réaliser des études comme des caractérisations magnétiques, des suivis de réactions chimiques à l'échelle atomique ou des manipulations d'atomes.

2.2.1 Principe du STM

Grâce aux progrès des matériaux piézoélectriques, il a été possible de faire balayer de manière contrôlée une pointe au dessus d'une surface à une distance (de l'ordre de l'angström) permettant aux électrons de franchir la barrière de potentiel

par effet tunnel. En l'absence de différence de potentiel, les électrons tunnelent de façon égale de la pointe vers la surface et vice-versa et le courant tunnel résultant est nul (voir fig. 2.2.b). Le principe du STM consiste à appliquer une différence

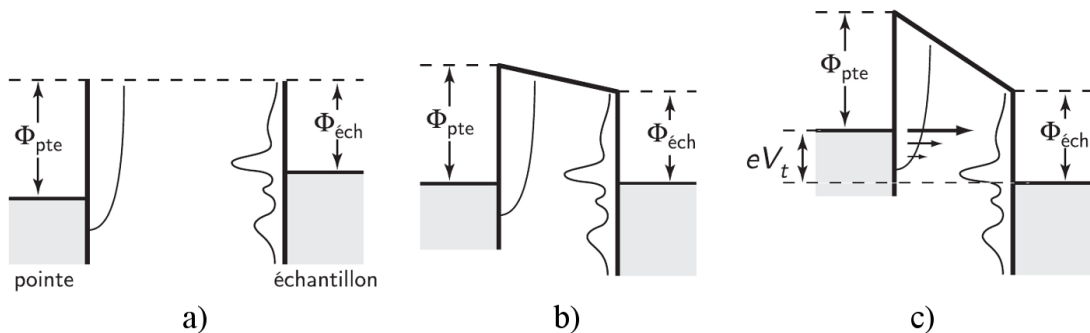


FIGURE 2.2 – Diagrammes d'énergie de la pointe et de l'échantillon : **(a)** Lorsque la distance les séparant est grande par rapport à l'extension des fonctions d'onde, on n'observe pas d'effet tunnel. **(b)** Lorsque la distance est petite, sans tension de polarisation : les niveaux de Fermi s'égalisent par effet tunnel. **(c)** En appliquant une tension positive sur la pointe : les électrons tunnelent majoritairement de l'échantillon vers la pointe.

de potentiel V entre la surface et la pointe (voir fig. 2.2.c) de manière à créer un courant tunnel entre la pointe métallique et la surface (ce qui implique que cette dernière soit conductrice ou semi-conductrice). Celui-ci peut être exprimé en première approximation par :

$$I_{\text{tunnel}} \propto V e^{-d\sqrt{\phi_{\text{éch}}}} \quad (2.1)$$

avec $\phi_{\text{éch}}$ le travail de sortie de l'échantillon en eV et d la distance pointe-surface en angströms. Pour une tension d'un volt et un travail de sortie de quelques électronvolts, il faut approcher la pointe à environ 5 angströms de la surface pour détecter un courant tunnel de l'ordre du nano-ampère. La très bonne résolution du microscope à effet tunnel résulte de la variation exponentielle du courant tunnel en fonction de la distance pointe-surface. Si $\phi_{\text{éch}}$ vaut quelques eV, une variation de d de 0,1 nm implique une variation d'un facteur 10 sur le courant tunnel. On atteint ainsi une résolution verticale d'environ 1 pm dans le cas idéal où l'appareil est parfaitement isolé des vibrations extérieures. Si l'on considère que l'extrémité de la pointe est constituée par un seul atome, la variation exponentielle du courant permet de considérer que la quasi-totalité du courant passe par cet atome, on peut ainsi atteindre une résolution latérale de 50 pm.

2.2.2 Applications

Le mode d'utilisation le plus courant du STM permet d'étudier la structure des surfaces à l'échelle atomique, on le qualifie de mode topographique. On pourrait penser qu'il suffit de balayer la pointe parallèlement à la surface à une distance d définie et d'enregistrer les variations de courant tunnel afin de reconstruire la surface. Malheureusement, à cette échelle, il est difficile d'orienter le plan dans lequel balaie la pointe, et celui-ci risque de ne pas être parallèle à la surface. De même toute surélévation de la surface (comme des marches atomiques, des nanostructures, des impuretés, ...) risquerait de provoquer le crash de la pointe. À ce mode de fonctionnement « à hauteur constante », qui peut être utilisé dans des cas bien précis, on préfère le mode « courant constant » pour l'imagerie topographique. Dans ce dernier, une boucle de rétroaction s'assure de conserver toujours la même distance entre la pointe et la surface en maintenant le courant constant. L'information sur la topographie est obtenue en enregistrant la tension V_z qui contrôle l'allongement du tube piézoélectrique en z en fonction des tensions V_x et V_y qui contrôlent le balayage (voir fig. 2.3), on peut ainsi obtenir des images de résolution atomique comme sur la figure 2.4.a.

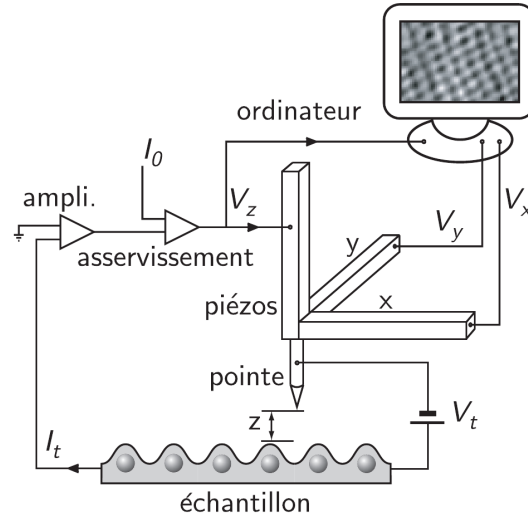


FIGURE 2.3 – Schéma montrant le principe de fonctionnement du STM en mode « courant constant ».

Dans une description plus fine du courant tunnel [Tersoff, 1985], il faut considérer la structure électronique de la pointe et de la surface, on utilise pour cela la densité d'états électroniques locale de la surface $\rho_s(E, r_0)$ ainsi que la densité d'états de la pointe $\rho_p(E)$. Le courant tunnel à température nulle, pour une tension

V appliquée à la pointe, est alors donné par :

$$I(V, r_0) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(E, r_0) \rho_p(E - eV) dE \quad (2.2)$$

où E_F est l'énergie de Fermi de la surface. Cette expression illustre la possibilité offerte par le STM de sonder localement la densité électronique en fonction de l'énergie. La mesure de $\frac{\partial I}{\partial V}$ en fonction de V est ainsi proportionnelle à la densité d'états locale de la surface $\rho_s(E_F + eV, r_0)$ en fonction de l'énergie eV . Cette application de spectroscopie électronique locale est illustrée sur la figure 2.4.b. Le STM permet également de manipuler des atomes ou molécules sur une surface. On peut ainsi créer des structures assemblées atome par atome (voir fig. 2.4.c). D'autres applications de spectroscopie ont été réalisées. Ainsi, l'utilisation de pointes ferro ou anti-ferromagnétiques permet d'observer un contraste magnétique grâce à un effet tunnel polarisé en spin (voir fig. 2.4.d). On peut également citer la possibilité de faire de la spectroscopie vibrationnelle locale en utilisant l'effet tunnel inélastique qui permet de suivre à l'échelle atomique des réactions chimiques (voir fig. 2.4.e).

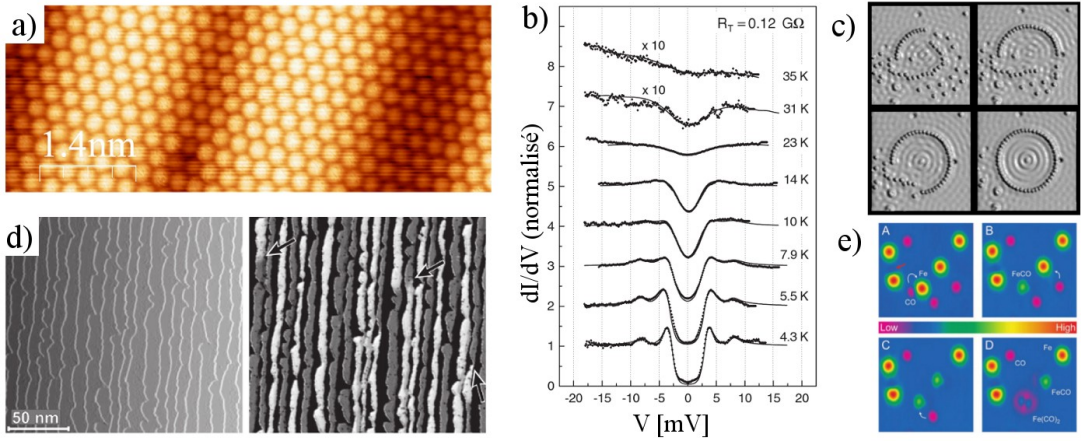


FIGURE 2.4 – (a) Image STM de résolution atomique de la surface $Au(111)$. (b) Spectre de conductance tunnel en fonction de la tension de polarisation entre une pointe supraconductrice en MgB_2 et un échantillon de $2H-NbSe_2$ pour différentes températures (figure extraite de [Giubileo, 2001]). (c) Cercle d'atomes de fer obtenu par manipulation des atomes sur une surface $Cu(111)$. On visualise les ondes de densités électroniques à l'intérieur du cercle [Crommie, 1993]. (d) Images topographique et magnétique de fils de Fe sur $W(110)$. Sur l'image magnétique (à droite) le contraste correspond à la direction de l'aimantation [Bode, 2002]. (e) Images $6,3 \times 6,3 \text{ nm}^2$ du suivi de la formation de la liaison $Fe-CO$ par STM inélastique à 13 K sur $Ag(110)$ [Lee, 1999].

Nous avons utilisé au cours de ce travail de thèse deux types de STM commercialisés par Omicron. Le premier situé sur le bâti avec le MOKE est un VT-STIM (pour Variable Temperature-STIM) qui permet de réaliser des mesures sur un

échantillon dont la température peut aller de 50 à 900 K (la pointe restant toujours à température ambiante). Son positionnement dans l'enceinte UHV permet de réaliser des dépôts *in-situ*, avec l'échantillon installé dans le STM, ce qui constitue un atout majeur pour étudier la morphologie de croissance des nanostructures à leur température de dépôt sans avoir à réchauffer ou refroidir l'échantillon. De plus, ceci offre une grande souplesse dans l'étude des échantillons en limitant le nombre de transferts d'échantillons. Le deuxième microscope que nous avons utilisé est un LT-STM (pour Low Temperature-STM) permet de refroidir l'échantillon ainsi que la pointe jusqu'à une température de 4,7 K. Cette température est atteinte grâce à un cryostat à hélium liquide qui est lui même isolé thermiquement par un écran à azote liquide. Cette température permet d'imager dans des conditions meilleures qu'à température ambiante, avec notamment une dérive très faible qui permet de réaliser des images de résolution atomique non déformée. Nous avons également utilisé ce microscope pour étudier la spectroscopie électronique locale de nanostructures (Co,Pt), résultats discutés dans le chapitre 3.5.

2.3 Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism) est un effet magnéto-optique, celui-ci correspond à une différence de probabilité d'excitation des électrons selon que l'onde incidente est de polarisation circulaire gauche ou droite. Le domaine des rayons X nous permet d'accéder aux excitations des électrons de cœur. Dans les matériaux magnétiques, les transitions les plus intéressantes sont celles dont le niveau final est celui qui contribue le plus au magnétisme de l'élément étudié : cœur $2p \rightarrow$ valence $3d$ pour les métaux de transition et cœur $3d,4d \rightarrow$ valence $4f$ pour les terres rares. Les expériences avec une lumière polarisée dans ce domaine d'énergie permettent d'extraire un grand nombre d'informations sur les propriétés magnétiques de systèmes constitués de ces éléments. Les méthodes de mesure par dichroïsme magnétique des rayons datent de 1986 avec les premières expériences utilisant une polarisation linéaire [van der Laan, 1986]. De par sa sensibilité submonocouche, le XMCD est une technique de mesure dont l'importance est croissante pour l'étude du magnétisme dans des nanostructures. Cette technique présente deux avantages :

1. Il s'agit d'une technique résonante, les seuils d'absorption ayant des énergies bien définies pour chaque élément. Cette technique offre ainsi une sélectivité chimique qui permet de séparer la contribution de différentes espèces magnétiques. Le XMCD a permis de mesurer le magnétisme d'atomes isolés de Co sur Pt(111) [Gambardella, 2003], de fils mono-atomiques de Co

sur Pt(997) [Gambardella, 2002] ou le moment induit d'atomes à proximité d'une monocouche de cobalt [Wilhelm, 2004].

2. Le XMCD est la seule technique capable de séparer et de déterminer quantitativement le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital des atomes ainsi que leur anisotropie. Il permet alors des études très fines sur l'évolution du moment magnétique dans les nanostructures [Weller, 1995; Dürr, 1999] et permet d'appliquer par exemple le modèle de Bruno [Bruno, 1989] que nous avons brièvement exposé dans la partie 1.2.2.1.

Dans cette partie, nous présentons le principe de la spectroscopie XMCD et comment remonter aux moments magnétiques ; puis nous présentons le dispositif expérimental sur lequel nous avons travaillé à l'ESRF, sur la ligne ID08.¹

2.3.1 Principe

Le XMCD repose sur la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy). Cette absorption correspond à l'excitation d'un électron de cœur d'un niveau $|i\rangle$ vers un niveau vide $|f\rangle$. Dans le cas des métaux de transition $3d$, les règles de sélection dipolaire permettent les transitions suivantes :

$$K : 1s \rightarrow 4p_{1/2}$$

$$L_3 : 2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, 4s$$

$$L_2 : 2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 4s$$

où la lettre indique le niveau électronique où se situe initialement l'électron et le chiffre en indice donne le moment angulaire total J du niveau. Les propriétés des électrons $3d$ étant sondées par l'excitation d'électrons de cœur $2p$ vers des états inoccupés $3d$, on ne s'intéresse ici qu'aux pics d'absorption L_3 et L_2 , qui se situent dans le cas du cobalt respectivement à 794 et 778 eV (voir figure 2.5.a)

Le XMCD repose sur la différence d'absorption des rayons X selon la direction relative de la polarisation de ces rayons avec l'aimantation de l'échantillon sondé. Le signal XMCD est défini comme la différence des coefficients d'absorption entre une orientation parallèle et une orientation antiparallèle de l'aimantation par rapport à l'hélicité du faisceau de rayons X polarisé circulairement. Le spectre d'absorption (voir fig. 2.5.a) s'obtient en mesurant le courant des photoélectrons émis en fonction de l'énergie des photons incidents. On y observe deux pics au niveau des seuils L_3 et L_2 , dont la faible largeur est due à l'étroitesse de la bande $3d$. On observe également un large fond qui correspond aux transitions vers le niveau $4s$ plus large. La somme de l'intensité des pics d'absorption dûs aux contributions $2p \rightarrow 3d$ est proportionnelle au nombre d'états disponibles dans la bande $3d$, c'est

1. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/ElectStructMagn/ID08>

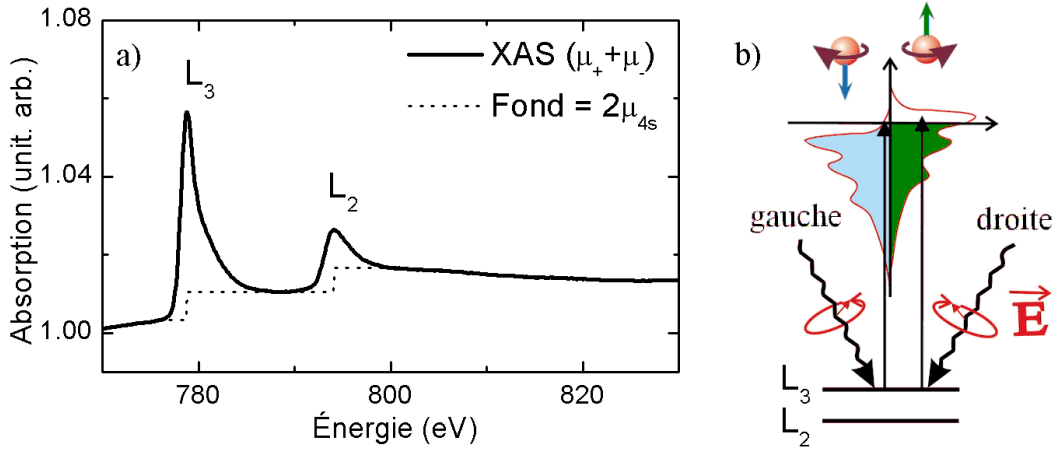


FIGURE 2.5 – (a) Spectre d'absorption d'un faisceau non polarisé (moyenne des faisceaux polarisés) obtenu sur des nanostructures $\text{Co}_{84}\text{Pt}_{16}$ avec $\theta = 0,31$ MC à 150 K. (b) Schéma du principe de l'absorption de photons polarisés par un niveau $2p_{3/2}$ vers des états vides $3d$.

à dire au nombre de trous N_h . On obtient cette somme en prenant l'intégrale du spectre corrigée de la contribution des transitions vers le niveau $4s$ (voir fig. 2.5.a). Dans la pratique la forme exacte de ce fond $4s$ n'est pas connue mais l'on utilise couramment des fonctions « marche » lissées pour le soustraire [Chen, 1995]. Le

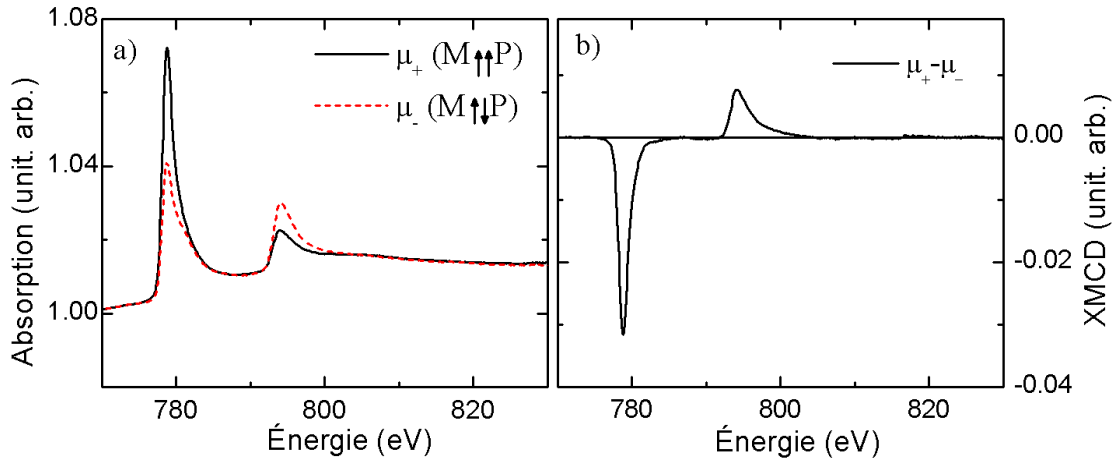


FIGURE 2.6 – (a) Spectres XAS pour des lumières polarisées droite et gauche pour le même échantillon que sur la figure 2.6. (b) Signal XMCD obtenu à partir de ces spectres.

phénomène à la base du XMCD peut être vu comme un processus à deux étapes [Stöhr, 1999] :

1. Des photons polarisés circulairement droite (D) ou gauche (G) sont absorbés et transfèrent leur moment angulaire ($\pm\hbar$) au photoélectron excité. Si ce photoélectron provient d'un niveau électronique dont la dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite comme c'est le cas pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, le moment du photon est partiellement transféré vers le spin du photoélectron grâce à ce couplage. Ainsi, pour un niveau initial donné ($2p_{3/2}$ par exemple), des photons polarisés D ou G vont donner naissance à des photoélectrons de spin opposés. De plus, comme les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ ont des couplages spin-orbites opposés (respectivement $l - s$ et $l + s$), pour un photon d'hélicité donnée, la polarisation des spins sera opposée pour les deux transitions L_3 et L_2 .
2. Les propriétés magnétiques du matériau entrent en jeu dans la transition du photoélectron vers un niveau $3d$ inoccupé de la bande de valence. En l'absence d'aimantation, le nombre d'électrons excités de valeur de spin opposée serait identique pour une polarisation du photon donnée (D par exemple). Supposons maintenant que la bande $3d$ est dédoublée par échange, les états vides ont alors un caractère prépondérant minoritaire. Les transitions favorisées seront celles impliquant un état initial avec un caractère de spin minoritaire. C'est à dire les transitions L_3 pour une direction de l'aimantation antiparallèle par rapport à l'hélicité des photons et L_2 pour une direction parallèle. Le dédoublement dû à l'interaction d'échange agit comme un filtre pour le spin du photoélectron excité où l'axe de quantification de ce filtre est donné par la direction de l'aimantation. Celle-ci doit être aligné avec l'hélicité des photons pour maximiser le signal dichroïque. L'hélicité du photon est définie comme positive (négative) lorsqu'elle est parallèle (antiparallèle) à la direction de propagation du faisceau, correspondant respectivement à une polarisation D ou G. Pour une orientation donnée de l'aimantation \vec{M} par rapport à l'hélicité \vec{P} , on obtient :

$$\begin{array}{ccc}
\vec{M} \uparrow\downarrow \vec{P} & & \vec{M} \uparrow\uparrow \vec{P} \\
\text{Intensité}(L_3'') & > & \text{Intensité}(L_3'') \\
\text{Intensité}(L_2'') & < & \text{Intensité}(L_2'')
\end{array}$$

comme on peut l'observer sur la figure 2.6.b qui s'obtient en faisant la différence entre les spectres μ_- et μ_+ . De la même façon, si la couche d est polarisée en moment orbital, celui-ci va filtrer les photoélectrons en fonction de leur moment orbital.

2.3.2 Détermination des moments magnétiques

Nous avons montré dans la partie précédente que l'absorption de rayons polarisés circulairement permet d'accéder aux moments de spin et moments orbitaux du matériau sondé. Il existe différentes règles qui permettent de faire le lien entre les spectres et les valeurs de ces moments.

Si l'on observe les pics L_3 et L_2 sur la figure 2.6.a, on constate qu'ils ont des signes opposés, ceci est dû à l'opposition de signe du couplage spin-orbite pour les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Les photoélectrons émis aux pics L_3 et L_2 pour une hélicité donnée, ont des spins opposés et l'on peut éliminer ces effets dûs à la polarisation en spin des photoélectrons en sommant l'intégrale du signal dichroïque sur les deux transitions. On obtient ainsi la valeur de μ_L [Thole, 1992] :

$$\mu_L = -\mu_B N_h \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s}) dE} \quad (2.3)$$

La deuxième règle de somme [Carra, 1993] :

$$\mu_S^{eff} = -\frac{\mu_B N_h}{3} \frac{\int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 2 \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s}) dE} \quad (2.4)$$

ne permet pas une détermination directe du moment de spin car il faut également tenir compte du moment dipolaire μ_D lié à l'anisotropie de la distribution de spins dans la cellule unité. On mesure alors le moment effectif de spin : $\mu_S^{eff} = \mu_S + \mu_D$. Le terme μ_D vient d'un développement de la densité de spin : le terme prépondérant dans le développement est un terme isotrope qui correspond au moment magnétique de spin μ_S , le terme suivant (quadripolaire) décrit la distribution non isotrope de spin suivant les directions cristallographiques. Il est défini comme un dipôle intra-atomique par l'opérateur $\mathbf{T} = \mathbf{S} - 3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{S})$ généré par les électrons de valence. Le moment dipolaire est alors défini par $\mu_D = -7\langle \mathbf{T} \rangle$. Pour isoler le moment de spin, il faut effectuer une étude angulaire du moment de spin effectif. En effet le moment de spin étant isotrope, toute variation angulaire est contenue dans le terme μ_D . Dans le cas d'un système ne présentant qu'un seul axe de symétrie, la variation angulaire du moment de spin effectif est donnée par :

$$\mu_S^{eff}(\gamma) = (\mu_S - \mu_D^\perp) + \frac{3}{2}\mu_D^\perp \sin^2 \gamma \quad (2.5)$$

où γ est l'angle entre le moment et l'axe de symétrie, et μ_D^\perp est le moment dipolaire dans la direction parallèle à l'axe de symétrie. Ces deux règles de somme font intervenir, au dénominateur, un facteur de normalisation qui correspond à l'intégrale

des spectres d'absorption sur les transitions $2p \rightarrow 3d$. Ceci est donc proportionnel au nombre de trous en bande $3d$. On a alors :

$$N_h \propto R = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s}) dE \quad (2.6)$$

Calculer R nécessite une soustraction précise du fond lié à la transition vers les niveaux $4s$. Le fond est généralement modélisé par une fonction à deux marches de hauteurs égales dont la position en énergie correspond aux énergies des transitions L_3 et L_2 (voir fig. 2.7) [Chen, 1995; Stöhr, 1999; Ohresser, 2001]. Cette règle de somme a été vérifiée et il existe une très bonne corrélation entre R et le nombre de trous en bande $3d$ pour les métaux, du fer au cuivre [Stöhr, 1995a].

Ces règles de somme permettent la détermination des moments à condition de connaître le nombre de trous en bande $3d$. C'est là une des grandes difficultés liée à la technique puisque ce nombre n'est pas connu a priori et qu'il dépend de la structure. Dans notre étude nous avons considéré une valeur de 2.49 [Chen, 1995] qui correspond à la valeur du cobalt massif. On note que le nombre de trous varie d'environ 5% entre un film mono-atomique et un volume [Wu, 1994] ce qui est inférieur à la résolution expérimentale (environ 10%). L'autre difficulté, propre aux métaux de transition $3d$ est la faible séparation des niveaux $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ [Chen, 1995]. Ainsi, il est difficile de séparer véritablement l'intégrale sur le pic L_3 et sur le pic L_2 dans la formule 2.4. Par contre, les autres intégrales sont la somme des spectres sur L_3 et L_2 si bien qu'il n'y a pas de difficultés et il suffit de réaliser l'intégrale sur toute la gamme d'énergie. Dans la pratique, on réalise l'intégrale sur le pic L_3 en sommant jusqu'au seuil du pic L_2 [Chen, 1995], comme on peut le voir sur la figure 2.7. On note que la séparation augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré et que pour $Z < Z_{\text{Fe}}$, la séparation est impossible.

2.3.3 Cycles d'aimantation

Une autre utilisation du XMCD est la mesure de courbes d'aimantation. Lorsque l'aimantation n'est plus alignée avec la direction de la lumière, l'axe de quantification des spins est tourné. Il en résulte un changement d'absorption. L'effet dichroïque est alors proportionnel à la projection de l'aimantation \vec{M} sur l'axe de propagation des photons. Il faudrait, en toute rigueur, mesurer pour chaque point de la courbe les spectres XAS et appliquer les règles de sommes. Cependant, une telle procédure est très longue si bien que, comme le moment de spin est pratiquement proportionnel à l'intégrale du pic L_3 (équation 2.4), on mesure la variation du maximum d'intensité de ce pic (la forme des cycles est pratiquement la même, que l'on considère l'intégrale ou le maximum d'intensité). On note que l'intérêt des mesures par XMCD est la meilleure sensibilité par rapport aux mesures par effets

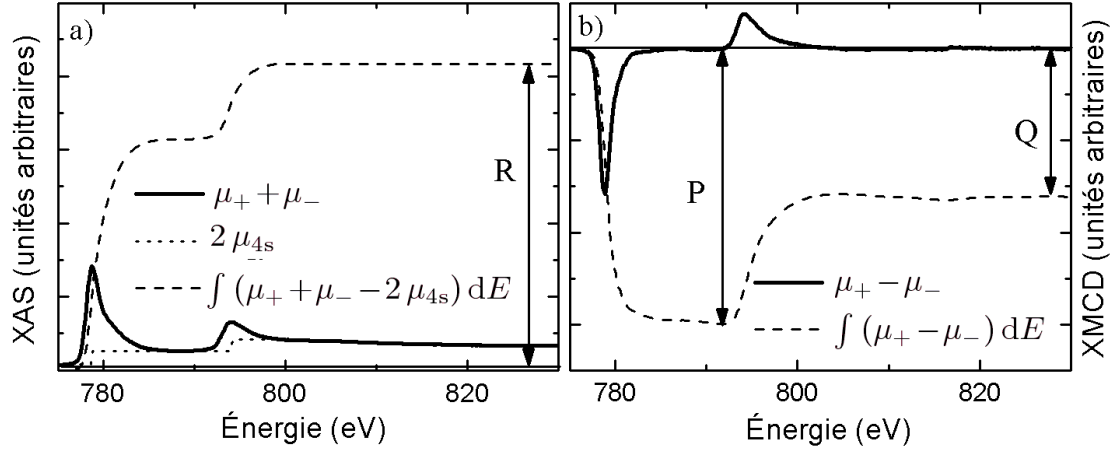


FIGURE 2.7 – (a) Spectre XAS de la figure 2.5 illustrant le calcul de l'intégrale $R = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{4s}) dE$. (b) Spectre XMCD de la figure 2.6.b montrant les intégrales $P = \int_{L_3} (\mu_+ + \mu_-) dE$ et $Q - P = \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE$.

magnéto-optiques dans le visible et permet de mesurer des très petites aimantations (voir par exemple les mesures de [Gambardella, 2003] sur 0,01 MC de cobalt sur Pt(111)). Par ailleurs, ces mesures étant liées à une transition résonnante au seuil d'un élément précis, il est possible de différencier aisément la contribution de chaque élément (voir par exemple [Poulopoulos, 2001]).

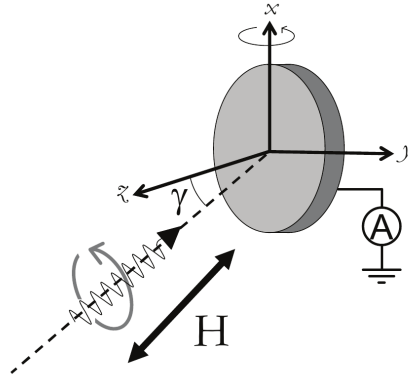


FIGURE 2.8 – Montage expérimental dans la chambre de XMCD sur la ligne ID08 de l'ESRF. Le champ magnétique est toujours aligné avec la direction de la lumière. L'échantillon peut être tourné autour de l'axe x de l'angle γ afin de mesurer la variation angulaire des moments magnétiques. Le spectre d'adsorption est obtenu en mesurant le courant induit dans l'échantillon par les photons.

Chapitre 3

Croissance de nanostructures d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ par codéposition

Nous présentons dans ce chapitre les résultats STM obtenus pour la croissance de nanostructures de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Leur croissance est réalisée par codépôts (dépôts simultanés) de cobalt et de platine sur une surface Au(111). Les détails expérimentaux concernant la méthode de dépôt ont été précisés au chapitre 2.1.2. La totalité de nos codépôts sont effectués à température ambiante afin de rester dans un régime de croissance organisée pour le cobalt (voir fig. 1.10.b) (le platine n'ayant pas de régime de croissance organisée quelque soit la température).

3.1 Présentation générale du système

Nous avons vu que la surface Au(111) fournit, par le biais de sa reconstruction de surface, des sites préférentiels pour la croissance de nanostructures et que ces sites sont régulièrement espacés sur l'ensemble de la surface du monocristal (voir § 1.1.3.3).

Nous rappelons que le cobalt croît à température ambiante de façon organisée en îlots bicouches, alors que le platine présente une croissance en îlots monocouches plus complexe avec une répartition désorganisée des îlots à fort taux de couverture. Nous cherchons à élucider le mode de croissance de particules d'alliage en fonction de la proportion respective de cobalt et de platine et de la taille des nanostructures.

Si l'on regarde qualitativement l'évolution de l'aspect des codépôts en fonction de la concentration en platine pour des taux de couverture proches de 0,3 MC (entre 0,23 MC et 0,41 MC) (voir fig. 3.1), on remarque que la présence de platine provoque une désorganisation des îlots en augmentant leur nombre hors site. On

note également une transition de la morphologie des ilots, ceux-ci passant progressivement de bicouches à monocouches en adoptant une configuration mixte où des parties bicouches et monocouches se côtoient au sein-même des ilots (voir figure 3.2). Les ilots adoptant cette configuration seront qualifiés dans le reste de ce manuscrit d'*ambicouches*. Dans la suite, nous allons décrire en détail ces deux observations. Le paramètre de contrôle de ces modifications morphologiques étant la concentration respective en cobalt et platine des ilots, nous expliquons tout d'abord comment nous déterminons cette quantité.

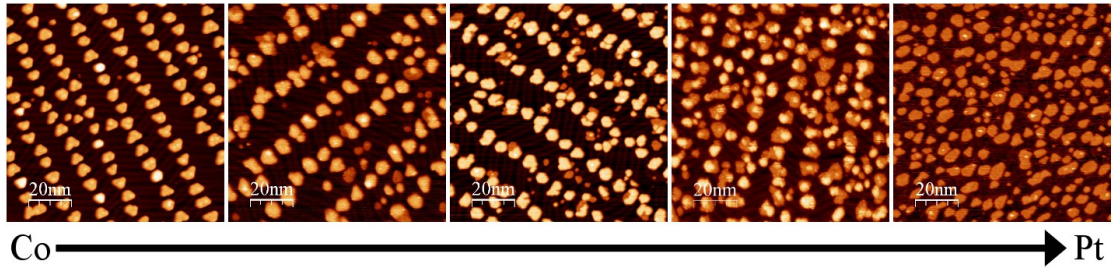


FIGURE 3.1 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ montrant des codépôts pour des concentrations croissantes en platine (de gauche à droite) : Co pur, $\text{Co}_{84}\text{Pt}_{16}$, $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$, $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ et Pt pur. On remarquera l'évolution des hauteurs des ilots de bicouche pour le cobalt pur à monocouche pour le platine pur.

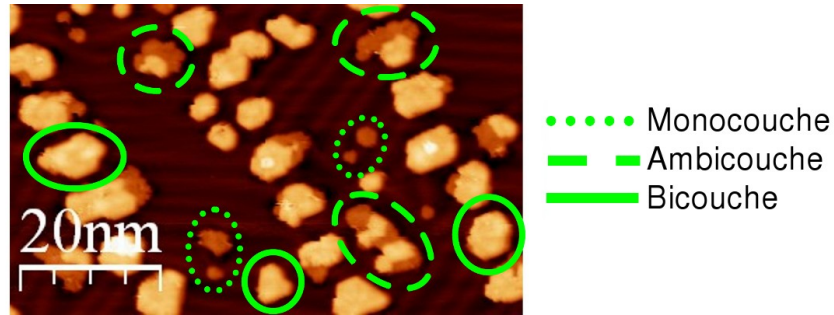


FIGURE 3.2 – Image STM du codépôt $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ à $\theta = 0,30 \text{ MC}$ illustrant les différentes morphologies d'îlot.

3.2 Méthodes de calibration

L'exploitation des résultats obtenus par STM nécessite un traitement rigoureux des images (les logiciels ainsi que les procédures utilisées sont détaillées dans l'annexe A). Celui-ci permet l'élimination de certains artefacts de mesure (convolution

de la pointe, calibration des tubes piézoélectriques). Il est ainsi possible d'extraire avec une précision déterminée plusieurs caractéristiques des codépôts tels le taux de couverture, la composition ou la morphologie des nanostructures.

3.2.1 Évaluation du taux de couverture

L'imprécision de la mesure à l'aide d'une balance à quartz ne permet pas déterminer les faibles flux de matière que nous avons utilisés (typiquement 10^{-2} MC/min pour le platine). Nous avons donc décidé d'utiliser directement les images STM pour calibrer les dépôts et codépôts.

Cette méthode est particulièrement sensible à la convolution de la pointe du STM. La convolution a pour effet d'augmenter l'aire apparente des ilots et son effet fluctue en fonction de la « finesse » de la pointe.

Dans le cas de nanostructures déposées sur un substrat, on risque de surestimer la quantité de matière déposée si l'on se fie à l'aire apparente des ilots (voir fig. 3.3). Il faut effectuer un seuillage quasiment aux sommets de chaque plan atomique afin de minimiser cette erreur. Mais cette précaution, suffisante pour des nanostructures

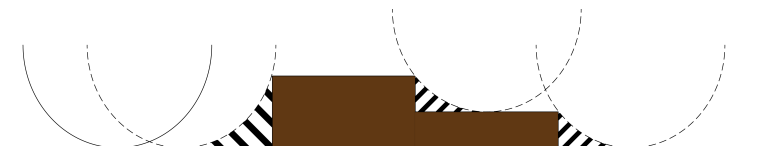


FIGURE 3.3 – Schéma représentant une vue en coupe d'un ilot ayant deux hauteurs différentes. Les arcs de cercle symbolisent la pointe STM ou plus précisément des surface où le courant tunnelle avec la même intensité. Le volume réel des objets sur la surface est en couleur pleine, et les zones hachurées correspondent au volume supplémentaire imagé à cause de la convolution de la pointe STM.

avec une hauteur unique, ne corrige que partiellement l'erreur due à la convolution dans le cas de structures présentant des proportions non négligeables de surfaces de hauteurs différentes, comme observées expérimentalement (voir les trois images au centre de la figure 3.1). La méthode décrite ci-dessus appliquée à des structures résultant d'un codépôt conduit à prendre en compte dans la détermination de l'aire occupée par la première couche (correspondant à une hauteur définie), une proportion non négligeable d'aire due à la convolution de la deuxième couche (voir fig. 3.4.a et b). Il est alors nécessaire d'appliquer un traitement permettant d'enlever les « couronnes » dues aux zones bicouches des ilots (voir fig. 3.4.c). Le taux de couverture total peut alors être déterminé en ajoutant à la quantité de matière en première couche, celle provenant de la deuxième couche, dont l'aire est pondérée par un facteur 2 afin de prendre en compte l'aspect bicouche (voir fig. 3.4.d et e). On obtient ainsi une détermination du taux de couverture identique

pour toutes les morphologies d'îlots alors que l'importance des effets de convolution varie en fonction de la composition des codépôts.

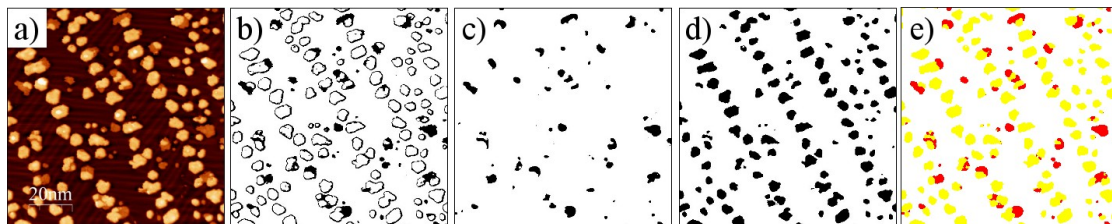


FIGURE 3.4 – Traitement de l'image 3.5.c : (a) Image STM brute après remise à plat. (b) Aire occupée par la 1^{re} couche après seuillage. On aperçoit les couronnes dues aux effets de convolution au niveau de la deuxième couche. (c) Première couche après suppression des couronnes. (d) Aire occupée par la deuxième couche. (e) Image combinant les deux images précédentes où la première couche est colorée en rouge et la deuxième en jaune.

On veille à appliquer la même méthodologie à l'ensemble des dépôts (simples ou mixtes) afin de minimiser l'erreur relative. Pour chacun d'eux, on traite si possible quatre images de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (bon compromis entre résolution et population d'îlots statistiquement significative) correspondant à différentes zones sans marches, en prenant soin d'exclure les zones de la surface où la reconstruction est atypique (bords de marche, frontière entre deux domaines de reconstruction, dislocation, etc.). Le taux de couverture du dépôt correspond à la valeur moyenne obtenue à partir des différentes images et la barre d'erreur est donnée par l'écart-type. Cette barre d'erreur dépend de la qualité des images réalisées (comparer par exemple les images 3.5.b et c) et de la taille des îlots (à travers le rapport contour/surface). L'erreur relative vaut typiquement 7 % du taux de couverture pour des images de qualité courante.

3.2.2 Évaluation de la composition

Pour évaluer la composition en cobalt et platine d'un codépôt $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, il est nécessaire de connaître en plus du taux de couverture du codépôt au moins la quantité de matière d'un des deux éléments déposés.

On peut déterminer cette quantité si l'on connaît le flux (quantité de matière déposée par unité de temps, exprimée en MC/s) pour cet élément et qu'on le multiplie par la durée du codépôt. Afin d'estimer au mieux le flux pendant le codépôt, on effectue le codépôt avec des paramètres de dépôts aussi proches que possibles de ceux utilisés pour calibrer l'élément simple. La connaissance des flux des deux espèces combinée à celle du taux de couverture du codépôt conduit à un système surdéterminé. Dans les faits, la connaissance des flux étant accompagnée d'une barre d'erreur plus ou moins importante (fonction notamment de la valeur de I_{flux}

utilisée), on conservera toujours uniquement le flux ayant l'incertitude la plus faible (dans notre cas le cobalt) et le taux de couverture du codépôt pour déterminer la composition (la quantité de platine sera donc calculée par soustraction sur le taux de couverture total de la quantité de cobalt).

La forme et la position des barreaux d'évaporants évoluant au fil des dépôts, on ne peut pas uniquement se fier à une calibration réalisée une unique fois pour déterminer la quantité de matière d'une espèce déposée. Il est donc nécessaire d'effectuer régulièrement des calibrations de chaque évaporateur.

3.3 Croissance organisée

Un des objectifs des codépôts est d'obtenir une croissance des îlots d'alliages (Co,Pt) organisée afin que les nanostructures aient une distribution de taille étroite. Les mesures magnétiques par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X se faisant sur une assemblée d'environ 10^{10} îlots, une distribution de taille resserrée permet d'effectuer des mesures des propriétés magnétiques des nanostructures avec un minimum de convolution due à la taille, voire de remonter aux propriétés de la particule unique.

3.3.1 Influence de la composition

On étudie dans cette partie l'influence de la proportion cobalt-platine sur l'organisation des îlots sur la surface. On a choisi de travailler à un taux de couverture aux alentours de 0,3 MC car les îlots sont d'une taille suffisamment importante pour pouvoir étudier leur morphologie et leurs propriétés magnétiques tout en restant assez petits pour éviter de coalescer entre eux.

Pour un dépôt de cobalt pur (voir figure 3.5.a) la quasi-totalité des îlots nucléée au niveau des coudes des chevrons. On obtient ainsi une croissance la plus organisée possible sur ce substrat, correspondant à la reconstruction de la surface Au(111).

Si on dépose un peu de platine en même temps que le cobalt (dans une proportion de l'ordre de 15 %, voir fig. 3.5.b), on observe des modifications de l'organisation à grande échelle : les îlots situés en dehors des coudes de la reconstruction (qualifiés d'*hors-site* par opposition aux îlots situés sur ces coudes, *en-site*) sont plus nombreux que pour le cobalt pur. Néanmoins on distingue toujours clairement les lignes d'îlots qui ont nucléées sur les coudes de la reconstruction.

Si l'on augmente la concentration en platine pour atteindre environ 50 % (voir fig. 3.6.a), l'alignement des îlots suivant les coudes de la reconstruction persiste mais en même temps l'on assiste à l'augmentation du nombre d'îlots hors-site. Ces derniers ont une distribution de taille beaucoup plus étendue que ceux en-site avec

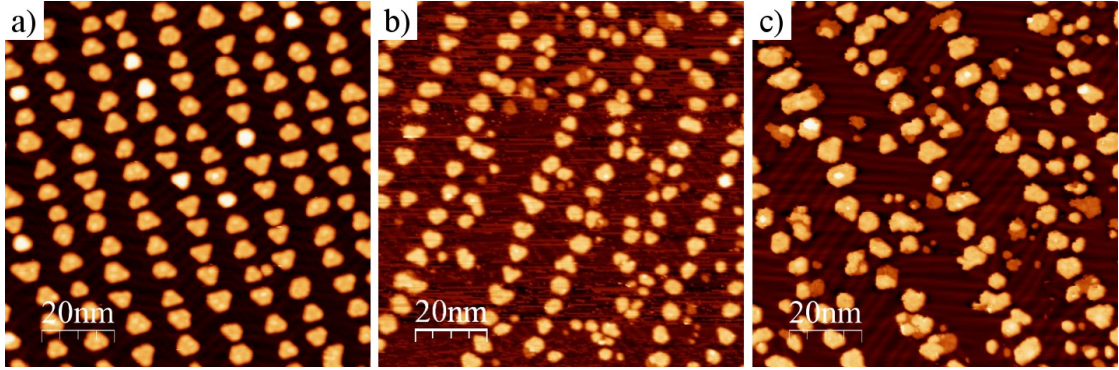


FIGURE 3.5 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (a) Dépôt de cobalt pur à $\theta = 0,29 \text{ MC}$ (b) Codépôt $\text{Co}_{86}\text{Pt}_{14} \pm 10\%$ à $\theta = 0,32 \text{ MC}$ (c) Codépôt $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ à $\theta = 0,30 \text{ MC}$

un nombre important d'entre eux de petite taille comparativement aux ilots situés aux coudes de la reconstruction.

Si l'on poursuit sur la plage de composition vers des codépôts plus riches en platine (voir fig. 3.6.b) on observe une perte notable de l'organisation et il devient difficile de distinguer les ilots en-site des ilots hors-site tant ces derniers sont nombreux.

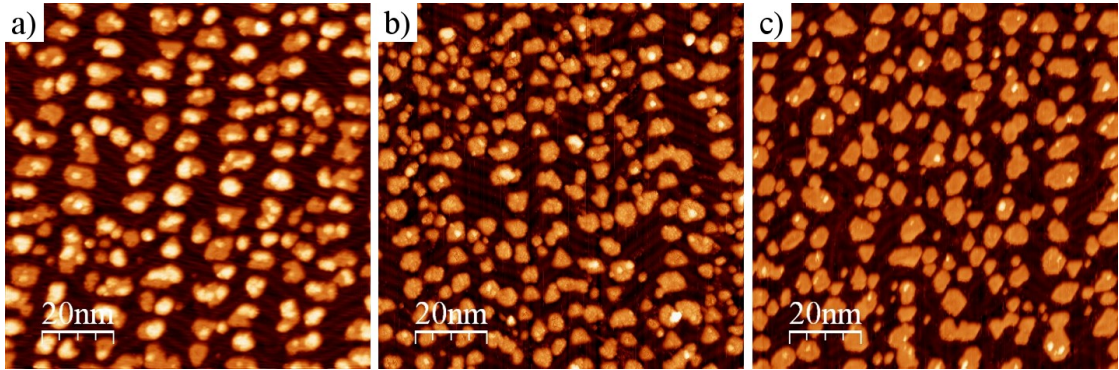


FIGURE 3.6 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (a) Codépôt $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ à $\theta = 0,28 \text{ MC}$ (b) Codépôt $\text{Co}_{34}\text{Pt}_{66}$ à $\theta = 0,22 \text{ MC}$ (c) Dépôt de platine pur à $\theta = 0,23 \text{ MC}$

Au delà d'une concentration en platine de l'ordre de deux tiers, l'organisation des ilots est alors comparable à celle obtenue pour un dépôt de platine pur (voir fig. 3.6.b et c).

3.3.2 Influence du taux de couverture

On étudie maintenant l'effet de la quantité de matière déposée sur l'organisation à grande échelle des ilots. On sait (voir § 1.1.3.3) que le platine s'insère dans la surface et modifie la reconstruction de la surface Au(111), ce qui provoque une croissance dont la désorganisation augmente avec la quantité de matière déposée.

On suit l'évolution de l'organisation pour des ilots de concentration en platine donnée et différents taux de couverture. Ces différents échantillons ayant été réalisés de manière successive (dépôt de matière supplémentaire sur des ilots déjà existants), l'incertitude sur la composition est plus importante pour les derniers codépôts. La composition moyenne est de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50} \pm 15\%$ pour le plus fort de taux de couverture. Ainsi pour des codépôts avec des taux de couverture faibles (voir fig. 3.7.a), on observe que l'organisation est assez proche de celle de dépôts de cobalt pur malgré la présence plus importante d'ilots hors-site (cf. fig. 1.11.a).

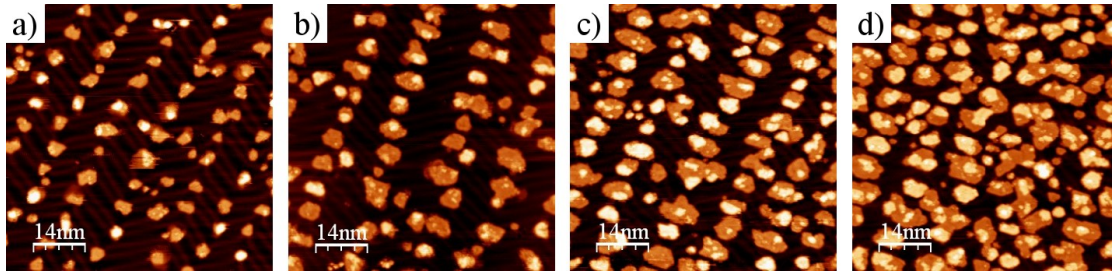


FIGURE 3.7 – Images STM $70 \times 70 \text{ nm}^2$ d'un codépôt de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ à différents taux de couvertures (a) $\theta = 0,10 \text{ MC}$ (b) $\theta = 0,21 \text{ MC}$ (c) $\theta = 0,40 \text{ MC}$ (d) $\theta = 0,58 \text{ MC}$

La qualité de cette organisation diminue progressivement à cause de la nucléation de nouveaux ilots hors-site lorsqu'on augmente le taux de couverture comme on peut l'observer sur la figure 3.7.b. Ce phénomène se poursuit à des taux de couverture supérieurs (voir fig. 3.7.c et d). On obtient des codépôts dont l'organisation s'éloigne de celle de dépôts de cobalt pur à taux de couverture équivalent sans toutefois atteindre le niveau de désordre du platine pur comme on peut le constater en comparant le codépôt de la figure 3.7.c à un dépôt de platine pur ayant un taux de couverture équivalent et visible sur la figure 1.12.c.

3.3.3 Discussion

On constate que les caractéristiques des codépôts varient de façon continue entre celles des dépôts de cobalt et de platine pur. On observe ainsi une organisation à grande échelle des ilots qui s'altère progressivement avec l'enrichissement en platine. Cette désorganisation est due à la nucléation d'ilots à toutes les étapes du codépôt contrairement à des dépôts de cobalt pur où ceux-ci nucléent uniquement

durant les premières étapes (en négligeant la nucléation de petits ilots au delà d'un taux de couverture important, voir § 1.1.3.3). Cette nucléation continue, en dehors des sites préférentiels, a pour origine l'insertion initiale d'atomes de platine dans la surface. On peut considérer que l'insertion de ces atomes perturbe l'organisation de la croissance des ilots suivant deux processus distincts mais se déroulant de façon concomitante. En premier lieu, les atomes insérés constituent des nouveaux centres de nucléation qui viennent s'ajouter aux sites préférentiels situés au niveau des coudes de la reconstruction. De plus, cette insertion modifie la reconstruction de la surface Au(111), ce qui altère l'alignement des sites de nucléation situés sur les coudes (i.e. destruction du motif en zigzag). Ces deux effets influent plus ou moins en fonction de la composition sur l'organisation des codépôts de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Pour des codépôts assez riches en cobalt (avec une concentration en platine inférieure à environ 60 %), la désorganisation résulte essentiellement de l'apparition d'ilots hors-site sans que l'on observe une désorganisation des coudes de la reconstruction comme on peut le voir pour un faible taux de couverture sur la figure 3.8.b. Ceci a pour conséquence un nombre d'ilots hors-site plus faible pour des codépôts dans cette plage de composition par rapport à des dépôts de platine pur (comparer la figure 3.6.a par rapport aux figures 3.6.b et a fortiori 3.6.c). L'absence d'altération du motif en zigzag de la surface Au(111) peut s'expliquer par le fait que l'interaction entre les parois des ilots hors-sites et la surface Au(111), qui continue à désorganiser la reconstruction dans le cas de dépôts de platine pur [Repain, 1999], soit partiellement inhibée par la présence de cobalt dans les ilots. En effet les quelques ilots hors site observés pour des dépôts de cobalt pur n'ont pas pour effet de perturber la reconstruction (voir fig. 3.8.a).

Pour des codépôts plus riches en platine (avec une concentration en platine supérieure à environ 60 %), on observe, en plus de la nucléation hors-site, la perturbation de la reconstruction comme on peut l'observer pour sur la figure 3.8.c.

L'organisation à grande échelle des ilots composés de cobalt et de platine tend donc à se dégrader avec la composition et également avec le taux de couverture. Ceci conduit à une distribution de taille plus large à la fois, vers les petites tailles d'ilots à cause des ilots hors-site, ainsi que vers des tailles élevées suite à la coalescence d'ilots situés sur les coudes.

3.4 Transition morphologique

Un des aspects remarquables des codépôts de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est l'évolution des distributions de hauteur des ilots en fonction de leur composition. Nous avons vu précédemment (cf. § 1.1.3.3) que les dépôts de cobalt et de platine sur Au(111) formaient des ilots de hauteurs différentes : le cobalt croît en ilots bicouches alors que le platine croît en ilots monocouches. Nous étudions dans ce chapitre la mor-

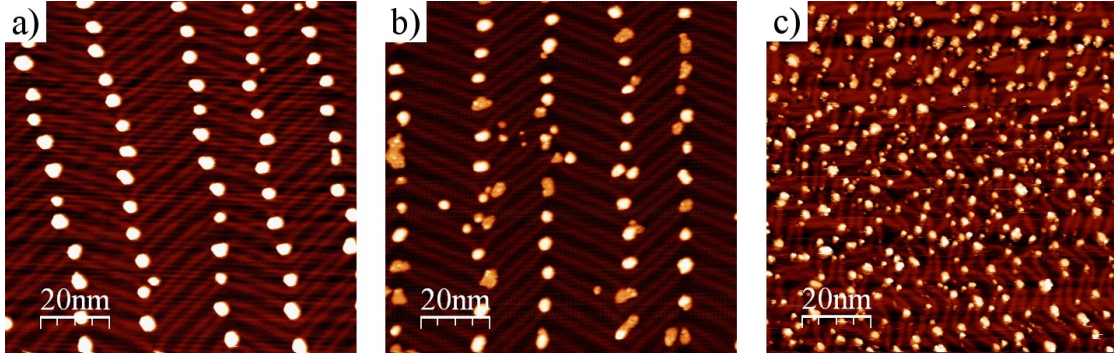


FIGURE 3.8 – Images STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (a) Co pur, $\theta = 0,05 \text{ MC}$ (b) $\text{Co}_{54}\text{Pt}_{46}$, $\theta = 0,05 \text{ MC}$ (c) $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$, $\theta = 0,01 \text{ MC}$

phologie qu'adoptent les nanostructures de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

3.4.1 Résultats expérimentaux

Nous avons observé par STM l'aspect des îlots pour différentes compositions. Notre analyse s'est concentrée sur des dépôts avec un taux de couverture d'environ 0,4 MC. Ce taux est suffisamment important pour que les nanostructures soient grandes et donc moins sensibles relativement à la convolution avec la pointe tout en restant inférieur au taux au delà duquel la coalescence se produit (qui est d'environ 0,5 MC pour le platine pur). On voit sur la figure 3.9 que la morphologie des

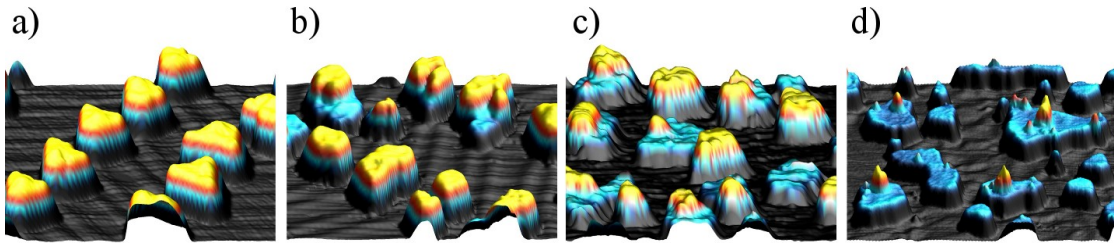


FIGURE 3.9 – Images STM $30 \times 30 \text{ nm}^2$, les teintes bleutées correspondent à la 1^{re} couche et le jaune à la 2^e couche. (a) Cobalt pur (b) $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ (c) $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ (d) Platine pur.

îlots évolue de façon continue d'une configuration bicouche (cobalt pur, fig. 3.9.a) à une configuration monocouche (platine pur, fig. 3.9.d) avec l'augmentation de la concentration en platine. On remarque pour les îlots ambicouche que l'aire occupée par la première couche augmente avec la concentration en platine (fig. 3.9.b par rapport à 3.9.c). Cette morphologie ambicouche est rare pour de tels taux de couverture et nous montrerons dans la suite qu'elle est caractéristique d'îlots d'alliage.

3.4.2 Modélisation pour un dépôt *statistique*

À plus fort taux de couverture, la présence d'une deuxième couche partielle est courante, comme on peut l'observer sur la figure 1.12.c dans le cas du platine pur. Cette morphologie s'explique par le mécanisme de croissance des îlots. La technique de dépôt consistant à évaporer des atomes sur le substrat, à partir d'une certaine quantité de matière, les adatoms déjà déposés sont regroupés en agrégats monocouches et une partie des nouveaux adatoms évaporés peut arriver sur cette première couche. Ceci conduit à l'apparition progressive d'îlots ayant une morphologie ambicouche.

Afin de réaliser une analyse quantitative de ce phénomène, on cherche tout d'abord à évaluer quelle est la proportion de deuxième couche pour un dépôt *statistique* — où aucun mécanisme d'échange (montée ou descente) des atomes entre couches n'est présent. Cette situation simple correspond à un dépôt à basse température et permet une estimation des ambicouches cinétiques. Pour cela on réalise une simulation numérique qui consiste à déposer aléatoirement des adatoms sur une matrice simulant les sites atomiques du substrat et à évaluer la quantité d'atomes présents dans chaque couche en fonction de la quantité totale de matière déposée. On obtient ainsi les courbes de la figure 3.10 qui montrent la répartition des atomes sur les différentes couches en fonction de la quantité totale d'atomes évaporés.

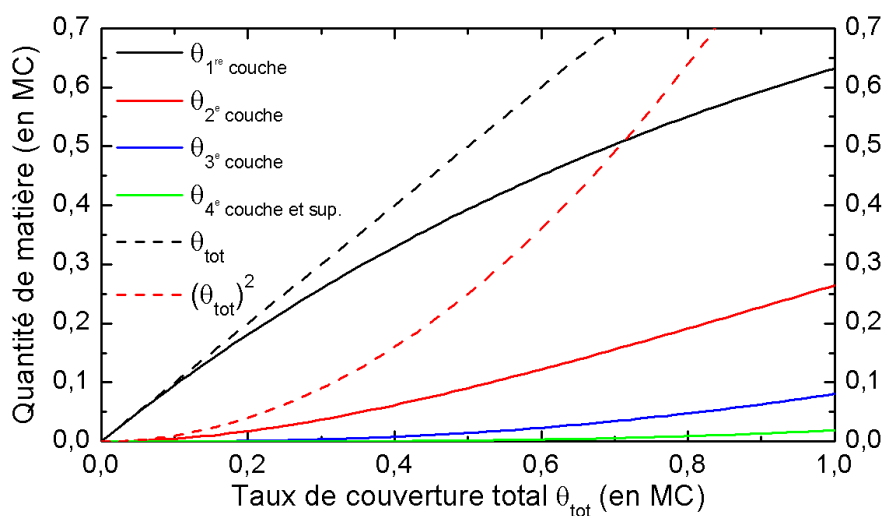


FIGURE 3.10 – Évolution de l'aire occupée pour les différentes couches en fonction du taux de couverture total pour un dépôt aléatoire sans mécanismes de transport entre couches. Les courbes en pointillés montrent la variation linéaire et quadratique de la quantité de première et deuxième couche à faible taux de couverture ($\theta < 0,1$ MC).

3.4.3 Évolution expérimentale en fonction du taux de couverture

On cherche à comparer cette répartition théorique à nos données expérimentales. Pour cela il est nécessaire de quantifier rigoureusement les proportions de surface respectivement occupées par les différentes couches et ceci malgré le phénomène de convolution de la pointe du STM à l'abord de toute marche atomique. On quantifie le changement de morphologie des ilots en fonction de la concentration en platine à l'aide du rapport de l'aire occupée par la deuxième couche des ilots sur l'aire occupée par la première couche :

$$R_{2/1} = \frac{\text{aire occupée par la 2}^{\text{e}} \text{ couche}}{\text{aire occupée par la 1}^{\text{re}} \text{ couche}}$$

Le rapport $R_{2/1}$ expérimental a été déterminé à partir des images STM selon la procédure détaillée dans le paragraphe précédent. On peut ainsi comparer $R_{2/1}$ obtenu sur différents codépôts à celui résultant de la simulation. On voit sur la

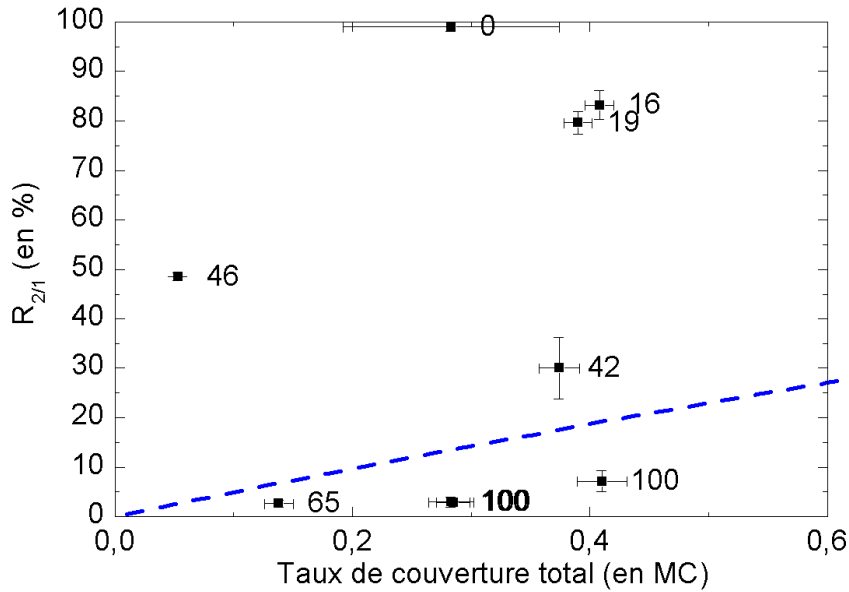


FIGURE 3.11 – Comparaison du rapport $R_{2/1}$ pour une simulation de dépôt (trait pointillé) et différents codépôts (carrés noirs, les chiffres à côté indiquent la concentration en platine).

figure 3.11 que $R_{2/1}$ simulé évolue quasiment linéairement pour des dépôts sub-monocouches. Le rapport $R_{2/1}$ expérimental, réalisé pour des ilots de différentes compositions, varie fortement en fonction de la composition. Comme attendu, les ilots de cobalt pur affichent un $R_{2/1}$ proche de 100 %, ce qui s'explique par le fait

que la quasi-intégralité des ilots sont bicouches (seuls certains petits ilots hors-site restent monocouches). Les dépôts de platine pur sont eux en dessous de la courbe simulée, ce qui indique l'activation de mécanismes permettant la descente d'adatomes. On constate au final qu'aucun codépôt ne suit l'hypothèse du modèle de non mobilité des adatoms entre les différents couches.

Il est également intéressant de tracer l'évolution de $R_{2/1}$ pour des codépôts de différentes compositions ayant tous un taux de couverture total relativement identique (aux alentours de 0,3 MC) afin de pouvoir attribuer une évolution de la distribution de hauteur des ilots à une modification de la composition et non à des taux de couverture différents.

On observe une évolution de $R_{2/1}$ en fonction de la composition : pour des dépôts riche en cobalt (jusqu'à environ 60 % de cobalt) la proportion de deuxième couche décroît régulièrement. Si l'on augmente la concentration en platine, la proportion de deuxième couche n'évolue plus et reste proche de celle des dépôts de platine pur.

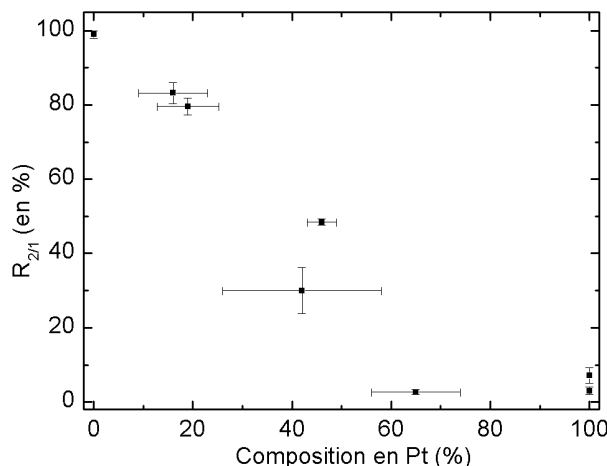


FIGURE 3.12 – Rapport $R_{2/1}$ calculé à partir d'images STM pour des codépôts Co_xPt_{1-x} ayant un taux de couverture proche de 0,3 MC.

3.4.4 Discussion

La morphologie des ilots passe progressivement d'une configuration bicouche à une configuration monocouche, en adoptant la morphologie originale *ambicouche* au sein de laquelle la proportion de la surface occupée par les deux couches respectives évolue en fonction de la composition. On remarque également un changement de forme des ilots : ils passent d'une forme triangulaire/hexagonale pour le cobalt pur vers une forme moins régulière au fur et à mesure de l'enrichissement en platine.

(comparer la figure 3.5.a à la figure 3.7.d). Il est également intéressant de noter que pour un codépôt à faible taux de couverture, on n’observe pas d’îlots ambicouches mais uniquement des îlots bicouches ou monocouches (voir fig. 3.8.b). Les mécanismes physiques à l’origine de cette transition morphologique seront discutés dans le chapitre 4 à l’aide de la dynamique moléculaire.

3.5 Structure atomique

La variation de la configuration ambicouche des îlots en fonction de la composition décrite précédemment est un indice fort de la présence des deux éléments au sein de chaque îlot dans des proportions identiques à celles utilisées pour réaliser le codépôt. Mais cette analyse ne fournit pas d’information quant à l’agencement des atomes de cobalt et de platine dans les îlots. Ceux-ci peuvent ainsi former un mélange homogène des deux espèces ou au contraire ségréger en deux phases distinctes. En cas de mélange, celui-ci peut former une phase ordonnée ou désordonnée. Afin d’éclaircir ces questions, nous avons cherché à obtenir des images STM avec une résolution atomique dans les îlots. Nous avons utilisé un STM à basse température afin d’augmenter la stabilité (dérive thermique, état de la pointe) et nous avons restreint notre étude à des îlots monocouches, c’est-à-dire pour des concentrations en platine élevées car les îlots avec un relief plus important, tels les ambicouches, sont très difficiles à imager en résolution atomique. Il n’y a, par exemple, pas d’images résolues atomiquement de nanostructures bicouches Co/Au(111) dans la littérature.

3.5.1 Contrastes à grandes échelles

On observe sur les images de nanostructures monocouches de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ des variations importantes de hauteur (0,4 Å, voir fig. 3.13.a). On pourrait penser que ces variations reflètent la nature chimique des atomes présents dans cette couche mais une analyse plus approfondie montre que ces variations de hauteur sont du même ordre de grandeur que celle dues à la reconstruction de la surface Au(111) et que leur forme sur les îlots suit la reconstruction sous-jacente aux îlots. On les retrouve également dans le cas de dépôts de platine pur (voir fig. 3.13.b). L’analyse de ces contrastes ne permet donc pas discriminer chimiquement si l’on est en présence de cobalt ou de platine localement dans les îlots mais indique plutôt la présence de fautes d’empilement.

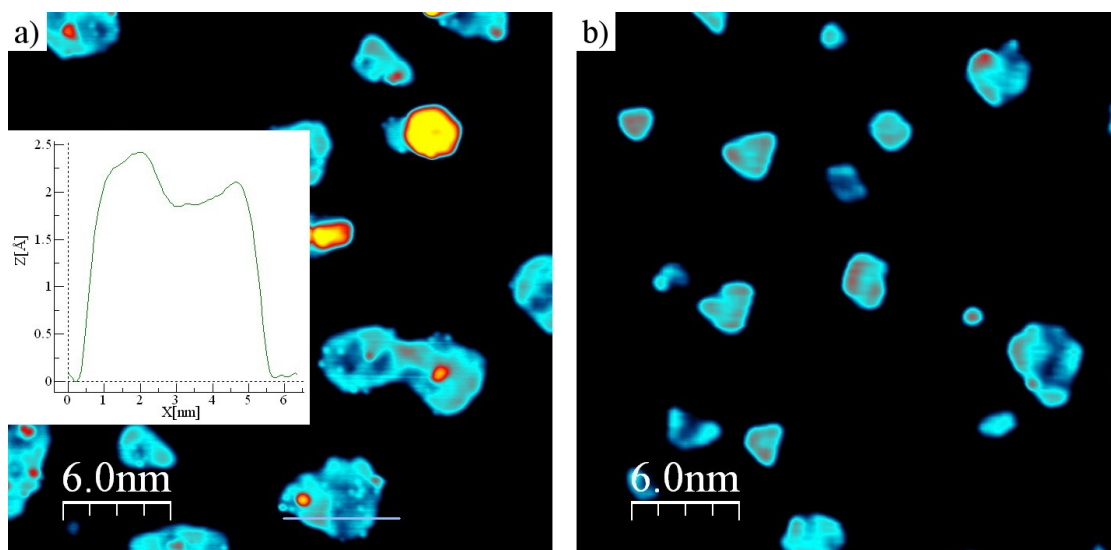


FIGURE 3.13 – Image STM montrant la variation de hauteur des îlots. Le contraste a été accentué afin de voir les variations au niveau de la première couche (différentes teintes de bleu) alors que les couleurs rouge et jaune correspondent à la deuxième couche. (a) Îlots d’alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50} \pm 15\%$ (en encart, profil effectué sur l’îlot en bas de l’image). (b) Îlots de platine pur.

3.5.2 Résolution atomique sur les îlots

La résolution atomique sur les îlots est difficile à obtenir du fait de leur faible taille, les bords de l’îlot étant un obstacle à l’obtention d’images résolues atomiquement. Nous avons pu réaliser cependant quelques images de résolution atomique.

Alors qu’on observe une distance interatomique moyenne d’environ $2,78 \text{ \AA}$ sur la surface $\text{Au}(111)$ (entre $2,68 \text{ \AA}$ dans la région des coudes et $2,86 \text{ \AA}$ dans les zones CFC ([Bulou, 2002])), on observe une distance moyenne d’environ $2,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ sur les îlots $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (voir fig. 3.14). Nous ne disposons pas d’images résolues atomiquement assez nettement pour pouvoir mesurer précisément les variations de distance premiers voisins atome par atome. On remarque cependant que l’ordre atomique est bien moins bon dans les îlots que sur la surface. À nouveau, les contrastes verticaux apparaissant sur les îlots ne sont pas à l’échelle atomique mais sur quelques nanomètres et semblent liés à la reconstruction de l’or (cf. fig. 3.13). Ce contraste important à grande échelle masque le faible contraste chimique que l’on pourrait attendre entre le cobalt et le platine. Afin de tenter de résoudre un contraste chimique, nous avons réalisé des mesures spectroscopiques locales et des images de conductance à différentes énergies. Nous n’avons malheureusement pas observé d’états électroniques localisés (de type d) typiques du cobalt ou du platine. La majorité du contraste dans ces images vient du confinement d’un état de Shockley

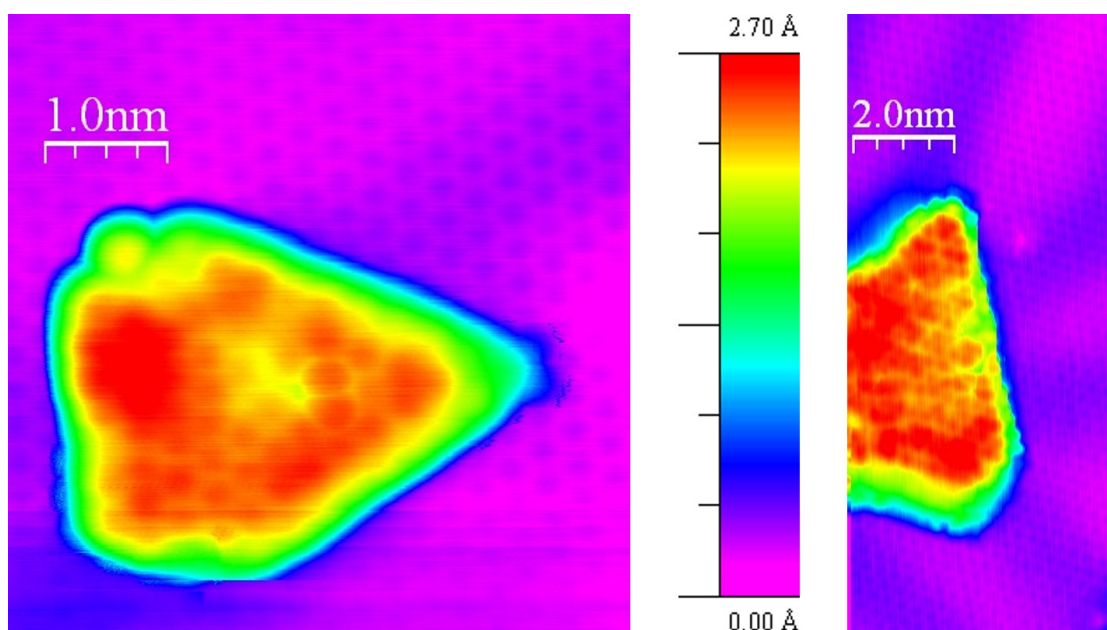


FIGURE 3.14 – Résolution atomique sur des ilots monocouches d'alliage $Co_{50}Pt_{50} \pm 15\%$.

de type sp qui ne contient pas d'information chimique (voir fig. 3.15).

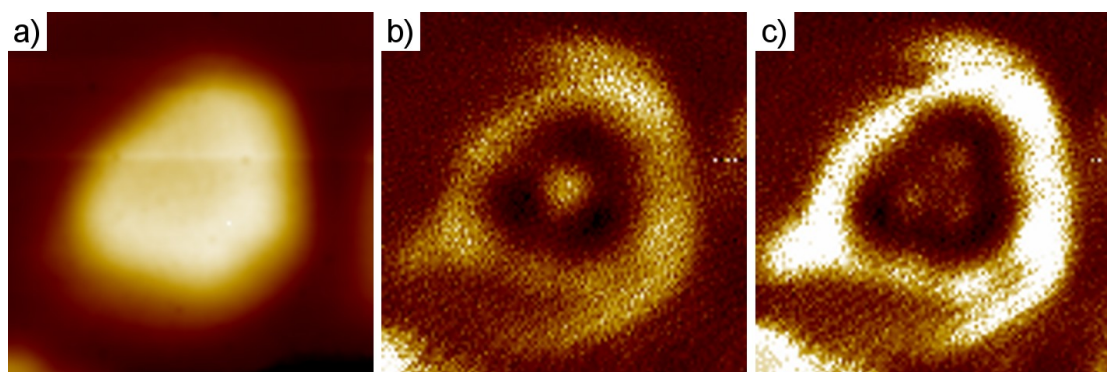


FIGURE 3.15 – Images STM de $5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$ d'un ilot de Co_xPt_{1-x} (a) Image topographique à 0,6V et 0,5nA. (b) Image de conductance associée à 1,2V montrant le premier état excité de l'état de Shockley confiné. (c) Image de conductance associée à 1,9V montrant le deuxième état excité de l'état de Shockley confiné.

3.6 Conclusion

Nous avons montré que l'utilisation d'un gabarit nanostructuré comme Au(111) permet de réaliser une croissance organisée de nanostructures d'alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ alors que le platine ne croît pas de façon organisée sur cette surface. La qualité de l'ordre ainsi que la finesse des distributions de taille restent bonnes jusqu'à des concentrations en platine d'environ 50 %, ce qui permet l'étude des propriétés magnétiques par des techniques moyennées sur un grand nombre de nanostructures. En ce qui concerne la morphologie des ilots, nous avons mis en évidence une transition morphologique, de bicouche pour le cobalt pur à monocouche pour le platine pur, en passant par des géométries ambicouches pour les alliages. L'analyse quantitative de cette transition montre une variation monotone de la proportion de deuxième couche en fonction de la composition. L'origine de cette transition sera discutée dans le chapitre 4. Nous avons finalement réalisé des analyses de contrastes à l'échelle atomique pour déterminer l'agencement des atomes dans l'alliage. Un contraste important dû à des fautes d'empilement nous a cependant empêché de conclure sur l'ordre chimique dans ces nanostructures.

Chapitre 4

Étude par dynamique moléculaire de nanostructures $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ supportées

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de simulations numériques sur la croissance et la structure des îlots composés de cobalt et de platine. Ces résultats ont été obtenus en collaboration avec Hervé Bulou et Christine Goyhenex, de l'IPCMS à Strasbourg. Cette étude est complémentaire à celle réalisée par STM et présentée précédemment. Dans une première partie, nous présenterons le principe de la dynamique moléculaire ainsi que les potentiels interatomiques que nous avons utilisés. Nous exposons ensuite les résultats de simulations sur des îlots supportés de cobalt pur, de platine pur et d'alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Nous montrons notamment qu'une transition morphologique d'origine cinétique dépendant de la composition est observée.

4.1 Présentation de la dynamique moléculaire

Nous présentons dans cette partie les outils théoriques utilisés dans la suite de ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons présenter le principe général de la dynamique moléculaire (DM) ainsi que ses principaux avantages et limites. Puis nous introduirons les potentiels que nous avons utilisés, avant de terminer par la présentation de différentes techniques issues de la DM comme la dynamique moléculaire trempée (QMD pour *quenched molecular dynamics*) ou la méthode NEB (pour *nudged elastic band*).

La dynamique moléculaire (DM) est une méthode de simulation déterministe ; contrairement aux différentes méthodes Monte Carlo qualifiées de stochastiques car elles décrivent l'évolution du système de façon aléatoire, la DM nécessite l'in-

tégration des équations du mouvement. Les atomes du système sont traités comme des masses ponctuelles en interaction et sont supposés obéir aux équations de la mécanique classique (équations de Newton, de Hamilton ou de Lagrange). Ces équations sont discrétisées (pas de temps δt) et résolues de façon itérative : à chaque itération, on calcule les nouvelles position et vitesse de chaque atome en supposant les forces constantes dans l'intervalle de temps δt . L'intégration temporelle des équations du mouvement a été réalisée à l'aide de l'algorithme de Verlet [Verlet, 1967]. Le pas en temps doit être suffisamment fin pour ne pas provoquer une mauvaise intégration des équations qui provoquerait une variation en énergie totale du système; une précision acceptable est de l'ordre de $\delta E/E = 10^{-5}$. Un pas de temps typique est de l'ordre de une femtoseconde. Les temps de simulation accessibles étant limités par le nombre d'itérations que la puissance de calcul permet, on atteint des durées maximales de l'ordre de 5 nanosecondes.

Il est important de noter que les temps caractéristiques des expériences sont très longs devant les temps de simulation, ce qui peut limiter la comparaison entre simulations et expériences. Les lois exponentielles d'activation thermique démontrées par la théorie des états de transition devrait naïvement permettre de corriger ce facteur d'échelle en travaillant à plus haute température lors des simulations. Il faut cependant être prudent sur les conclusions mettant en jeu des phénomènes collectifs dont les processus atomiques dominants peuvent varier significativement selon les échelles de temps considérées [Bulou, 2006].

4.2 Potentiels utilisés

Un modèle fiable capable de décrire la structure et la dynamique sur des surfaces requiert de modéliser les structures électroniques. Les atomes, vus comme des particules en interaction interagissent entre eux via une énergie potentielle souvent appelée potentiel interatomique. Le choix de ces potentiels constitue l'approximation la plus importante faite dans ces simulations. On utilise un potentiel semi-empirique provenant d'un modèle de liaisons fortes ajusté sur des propriétés structurales du système.

4.2.1 Modèle des liaisons fortes avec approximation du second moment

Les métaux de transition ont un grand nombre de propriétés physiques remarquables qui proviennent de leur structure électronique particulière, faite d'une bande d'énergie d étroite superposée à une bande s large (fig 4.1). Les fonctions d'onde de type d sont relativement bien localisées au voisinage du noyau atomique, contrairement à celles de type s qui sont largement étendues.

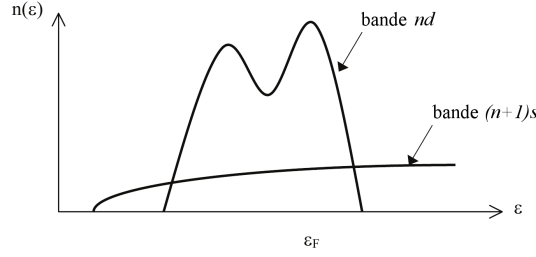


FIGURE 4.1 – Schéma de la structure de bande d'un métal de transition.

Cette structure électronique est bien décrite par l'approximation des liaisons fortes qui exprime chaque fonction d'onde électronique comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Vu que les propriétés physiques des métaux de transitions dépendent essentiellement du remplissage de la bande d sans dépendre des détails de la densité d'états de cette bande, on utilise l'approximation du second moment. L'énergie de bande d'un atome est alors proportionnelle à la racine carrée de ce second moment [Ducastelle, 1970]. L'énergie d'un atome sur un site i s'écrit comme la somme de deux termes : un terme attractif de bande (à n corps) provenant de la structure électronique du système auquel on ajoute un terme répulsif d'interaction de paires (à deux corps) qui regroupe les termes électrostatiques (introduit de façon ad hoc), ce qui donne l'expression suivante :

$$E_i = -\sqrt{\sum_{j, r_{ij} < r_c} \xi_{IJ}^2 \exp \left[-2q_{IJ} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1 \right) \right]} + \sum_{j, r_{ij} < r_c} A_{IJ} \exp \left[-p_{IJ} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{IJ}} - 1 \right) \right] \quad (4.1)$$

Cette expression contient des paramètres (A, ξ, p et q) qui conservent une signification physique assez directe. Ceci facilite l'interprétation physique des résultats lors de l'étude de la structure électronique à l'aide de potentiels exprimés suivant le modèle de l'équation (4.1). Le terme ξ correspond ainsi à une intégrale de saut effective, p est lui relié au module de compressibilité et q caractérise la dépendance en distance de l'intégrale de saut entre premiers voisins.

Les indices I et J dans l'équation (4.1) correspondent à chacune des deux espèces en interaction. r_0^{IJ} est la distance entre premiers voisins dans l'alliage ($r_0^{IJ} = (r_0^{II} + r_0^{JJ})/2$), r_{ij} est la distance entre les sites i et j et r_c est le rayon de coupure au delà duquel l'on ne prend plus en compte les interactions en raccordant le potentiel à zéro (généralement ce rayon de coupure est inférieur à la distance des troisièmes voisins).

| Liaison | $A(\text{eV})$ | $\xi(\text{eV})$ | p | q | r_0 | r_{pol} | r_{cut} |
|---------|----------------|------------------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| Au-Au | 0.189 | 1.743 | 10.40 | 3.867 | 2.880 | 4.0723 | 4.330 |
| Co-Co | 0.189 | 1.907 | 8.80 | 2.960 | 2.500 | 4.0723 | 4.330 |
| Pt-Pt | 0.242 | 2.506 | 11.14 | 3.680 | 2.770 | 4.0723 | 4.330 |
| Au-Co | 0.197 | 1.819 | 9.60 | 3.413 | 2.690 | 4.0723 | 4.330 |
| Au-Pt | 0.215 | 2.096 | 10.77 | 3.773 | 2.825 | 4.0723 | 4.330 |
| Co-Pt | 0.245 | 2.385 | 9.97 | 3.320 | 2.635 | 4.0723 | 4.330 |

TABLE 4.1 – *Paramètres des différents potentiels que nous avons utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire. Les quatre premiers paramètres sont caractéristiques de l'approximation du second moment dans la méthode des liaisons fortes exprimée dans l'équation (4.1). Leur signification physique est expliquée dans le corps du texte.*

Afin de ne pas produire d'éventuelles discontinuités dans les énergies et les forces résultant d'une marche dans la forme du potentiel, nous effectuons un raccordement polynomial du potentiel. Pour cela, nous utilisons deux rayons de coupe pure distincts : r_{c1} fixé à la distance du second voisin du plus gros atome étudié (dans notre cas, l'or) : $r_{c1} = 4,07 \text{ \AA}$ et r_{c2} légèrement plus faible que la distance du troisième voisin de plus petit atome (dans notre cas, le cobalt) : $r_{c2} = 4,15 \text{ \AA}$. Entre ces deux valeurs, le potentiel est raccordé à zéro par une fonction polynomiale d'ordre 5.

4.2.2 Ajustement des potentiels pour le système {Co,Pt,Au}

Pour le potentiel entre deux atomes de la même espèce, les paramètres libres (A, ξ, p et q) sont déterminés afin de reproduire les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion, du paramètre de maille, du module de compressibilité et, suivant les cas étudiés, des constantes élastiques (C_{44} , C') ou des variations en distance établies par l'équation universelle [Rose, 1983]. Un tel paramétrage sur l'énergie de volume a pour effet de sous-estimer l'énergie de surface γ des métaux purs. Cependant lors de l'étude des surfaces de systèmes mixtes, la quantité clé est la différence $\Delta\gamma$ plutôt que leur valeur absolue [Tréglia, 1988]. Si cette différence n'est pas bien reproduite sur les propriétés des matériaux massifs, on ajoute (comme nous l'avons fait présentement) une contrainte d'ajustement sur les énergies de surface du système.

Les paramètres pour les interactions hétéro-atomiques (Co-Au, Pt-Au, Co-Pt) sont ajustés pour reproduire les propriétés de l'alliage comme l'enthalpie de dissolution d'un élément dans un autre.

4.3 Thermodynamique locale de nanostructures de Co et Pt

La compréhension des propriétés de systèmes mixtes nécessite leur comparaison avec des systèmes purs. Nous avons donc étudié dans un premier temps la stabilité relative de différentes configurations d'îlots de cobalt pur ou de platine pur. L'équipe avec laquelle nous collaborons a déjà étudié la morphologie d'îlots de cobalt pur sur une surface Au(111) [Chado, 2004a]. Nous présenterons ici les résultats que nous avons obtenu pour le platine.

Le platine forme expérimentalement des îlots monocouches à température ambiante (voir § 1.1.3.3) contrairement au cobalt qui adopte une configuration bicouche. Nous avons donc cherché à comprendre cette différence de comportement à l'aide de simulations numériques. La première étape a été de déterminer (comme cela avait été fait pour le cobalt) quelle était parmi les deux configurations, monocouche ou bicouche, la plus stable thermodynamiquement à température nulle. Pour cela, nous avons comparé les énergies d'adsorption par atome pour des îlots de platine pur constitués du même nombre d'atomes mais dans les deux configurations possibles. Les situations initiales correspondent à des îlots le plus compact possible c'est à dire quasiment hexagonaux compte tenu de la symétrie de la surface Au(111). Les configurations bicouches correspondent à un empilement d'une deuxième couche sur la première avec un ratio entre le nombre d'atomes en deuxième couche sur celui en première couche aussi proche que possible de un. Nous avons calculé cette énergie pour différentes tailles afin de voir quelle était la configuration la plus stable en fonction du nombre d'atomes. On rappelle que l'énergie d'adsorption par atome pour un îlot d'une espèce A sur un substrat est définie par :

$$E_{ads}(n_A) = \frac{E_{tot}(n_A/\text{substrat}) - E_{tot}(\text{substrat})}{n_A} - \mu_A$$

où $E_{tot}(n_A/\text{substrat})$ est l'énergie du système (substrat et îlot de n_A atomes de A), $E_{tot}(\text{substrat})$ est l'énergie du substrat seul et μ_A est le potentiel chimique de l'atome d'espèce A en phase gazeuse. La reconstruction n'ayant pas d'effet notable sur la stabilité des îlots [Chado, 2004a], nous avons travaillé sur une surface Au(111) non reconstruite. Le substrat est modélisé par une surface de 50 x 30 atomes sur une épaisseur de 15 plans.

Pour connaître la structure d'équilibre du système, on cherche à minimiser l'énergie interne du système. Le résultat obtenu donne les positions d'équilibre des atomes à 0 K.

Pour cela, il s'agit de résoudre les équations du mouvement jusqu'à ce que les propriétés du système soient stationnaires avec le temps. Une méthode très

efficace pour minimiser l'énergie consiste à introduire un terme dissipatif dans les équations : on met à zéro la vitesse d'une particule dès qu'elle a un sens opposé à la force s'appliquant sur la particule, on introduit ainsi une force de friction qui réalise une trempe du système. On utilise une version modifiée de l'algorithme de Verlet permettant d'accélérer le processus de trempe [Bitzek, 2006].

Cette méthode fait converger l'énergie vers un minimum proche de la configuration initiale. Il faut donc partir d'une configuration proche de ce qu'on suppose être la configuration relaxée : on dispose les atomes de platine en pseudomorphie sur la surface Au(111). En pratique, on laisse le système évoluer à une température non nulle pendant un certain laps de temps avant de commencer la trempe.

La configuration la plus stable évolue en fonction du nombre d'atomes : les îlots ayant un nombre d'atomes inférieur à environ 20 atomes favorisent une configuration monocouche alors que ceux de taille supérieure sont plus stables en configuration bicouche (voir figure 4.2). Cette préférence pour une configuration bicouche s'explique par la tendance du platine à favoriser des liaisons homoatomiques (Pt – Pt) à des liaisons hétéroatomiques (Pt – Au). La plus grande stabilité de la configuration monocouche pour des îlots de petite taille s'explique par le fait que le nombre d'atomes faiblement coordonnés (avec peu de voisins) est très élevé pour la configuration bicouche. Il est alors plus favorable de former des liaisons hétéroatomiques en adoptant une configuration monocouche plutôt qu'un nombre réduit de liaisons homoatomiques.

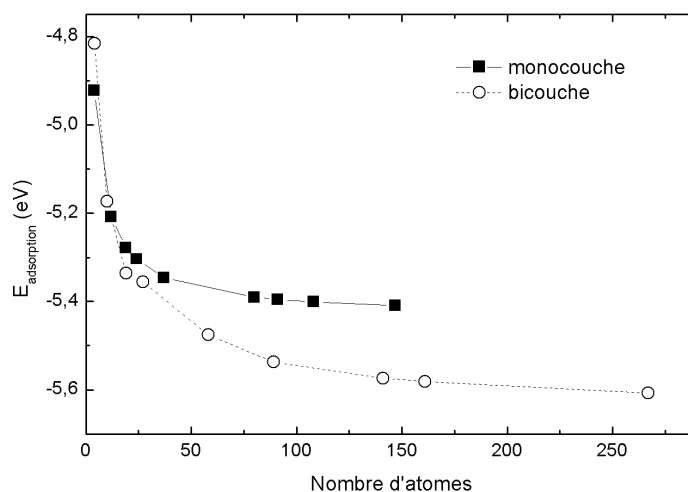


FIGURE 4.2 – Évolution de l'énergie d'adsorption d'îlots de platine pur en configurations monocouche ou bicouche en fonction du nombre d'atomes.

Nos résultats sur des îlots de platine sont très similaires à ceux obtenus pour des îlots de cobalt pur. Néanmoins, à la différence de ces derniers, ils sont en contra-

diction avec la morphologie monocouche des ilots observés expérimentalement. Cette configuration bicouche est principalement due à la forte différence d'énergie de surface entre le platine et l'or et semble donc robuste à des raffinements dans les potentiels interatomiques. On peut signaler que dans le cas du cobalt, il a été calculé qu'une configuration tricouche possède une énergie d'adsorption plus faible qu'une configuration bicouche pour des ilots comprenant un nombre d'atomes supérieur à environ 70 [Chado, 2004b], hors cette configuration thermodynamiquement favorable n'est également pas observée expérimentalement. Ces différents éléments montrent qu'il est nécessaire d'aller au delà de simples considérations énergétiques et de prendre en compte des effets cinétiques pour essayer de comprendre les morphologies expérimentales.

4.4 Dynamique de la transition morphologique

Afin de comprendre pourquoi le platine ne croît pas suivant la configuration la plus stable, nous avons étudié le comportement dynamique des ilots sur une surface d'or. Cette étude a également été réalisée pour des ilots de cobalt pur ainsi que des ilots d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ pour différentes compositions afin de mieux appréhender les mécanismes régissant la croissance de nanostructures d'alliage. L'ensemble de ces études a été réalisé avec des ilots déposés sur une surface Au(111) non reconstruite et l'évolution de leur morphologie a été étudiée pour une température de 500 K et des durées de l'ordre de la nanoseconde. Cette température, supérieure à la température ambiante utilisée expérimentalement, permet d'accélérer les processus cinétiques en œuvre et d'augmenter leur fréquence de réalisation pendant la durée de simulation.

Les ilots de cobalt ou de platine pur étudiés sont composés de 108 atomes. On peut convertir cette taille en un taux de couverture expérimental en fixant la période de la reconstruction de la surface Au(111) (on utilise une maille rectangulaire de 7.2×12 nm, voir § 5.1) et en supposant que les ilots de cobalt adoptent le paramètre de maille du cobalt massif et que ceux de platine sont pseudomorphes à la surface. On obtient un taux de couverture équivalent à 0,07 MC pour les ilots de cobalt et à 0,09 MC pour ceux de platine. Nous partons d'une configuration initiale où l'îlot est monocouche relaxé, en cohérence avec son processus de formation par nucléation-croissance sur une surface.

Pour les ilots d'alliage, nous avons dû définir une organisation initiale des atomes de cobalt et de platine au sein des ilots. Ceux-ci étant expérimentalement obtenus par codépôt d'atomes des deux espèces et les simulations KMC sur une surface homogène (voir § 1.1.3.3) ne mettant pas en évidence de mise en ordre ou de ségrégation par diffusion en bord d'ilots, nous avons considéré des ilots composés d'atomes des deux espèces répartis aléatoirement comme situation initiale lors

de ces simulations.

Dans le cas d'îlots de cobalt pur, la thermalisation à 500 K provoque un changement de configuration. Des atomes montent au bout de quelques picosecondes par différents mécanismes (étudiés plus en détail dans la partie 4.5) en deuxième couche. L'îlot devient parfaitement bicouche après un temps de simulation d'environ 100 picosecondes (voir fig. 4.3.b). Cette configuration est en accord avec la morphologie observée expérimentalement par STM. La situation est différente

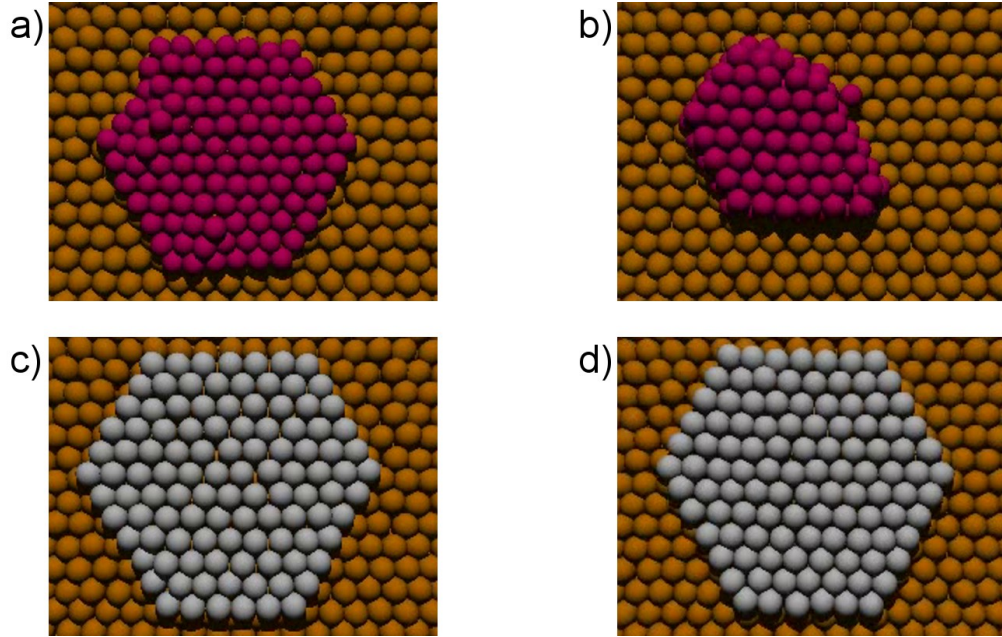


FIGURE 4.3 – Images montrant l'évolution de la morphologie d'îlots de 108 atomes durant un recuit à 500 K : Îlot de cobalt pur après 1 ps (a) et après 100 ps (b). Îlot de platine pur après 1 ps (c) et après 995 ps (d).

pour des îlots de platine pur. Lors d'un recuit à 500 K aucun atome ne monte en deuxième couche et ceci pour des durées de simulation dix fois plus longues que le temps nécessaire aux îlots de cobalt pur pour devenir bicouches (voir fig. 4.3.d). Les atomes de platine vibrent autour de leur position d'équilibre, mais aucun ne parvient à changer de position. Ces observations sont en accord avec la morphologie des îlots étudiés expérimentalement par STM.

Une fois les résultats sur des îlots d'éléments purs obtenus, nous avons poursuivi notre étude sur des îlots d'alliages. Nous avons effectué des recuits (également à 500 K) sur des îlots de trois compositions différentes : $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ et $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$. Les îlots sont composés de 539 atomes soit un taux de couverture expérimental allant de 0,34 MC pour du cobalt pur à 0,45 MC pour du platine pur. La taille plus élevée des îlots facilite l'étude d'un éventuel lien entre l'activation

d'un mécanisme de montée en deuxième couche et l'environnement chimique local ainsi que la comparaison directe avec les expériences.

La durée des recuits a été fixée à une nanoseconde, durée suffisante pour que les morphologies des îlots de différentes compositions n'évoluent plus. En effet les îlots sont dans des configurations métastables, i.e. leur énergie est dans un minimum local et transiter vers la situation thermodynamiquement stable prendrait un temps très important à cette température.

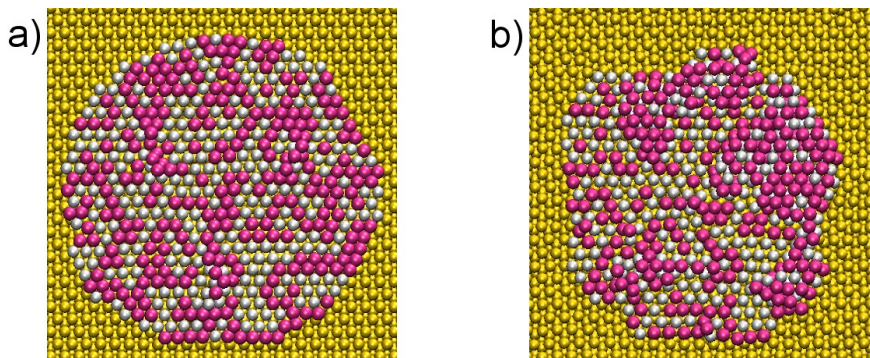


FIGURE 4.4 – Images montrant un îlot de 539 atomes de composition $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ recuit à 500K après une picoseconde (a) puis après 470picosecondes (b).

Les recuits effectués sur des îlots mixtes, quelque soit la composition, conduisent à des situations différentes des deux comportements observés pour les éléments purs. Seulement une partie des atomes montent en deuxième couche comme on peut le voir sur la figure 4.4 pour un îlot de $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. L'évolution de la proportion d'atomes en deuxième couche a lieu de façon monotone avec la composition (voir fig. 4.5). Ce résultat est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux obtenus par STM (voir fig. 3.12).

Contrairement à l'étude par STM, la dynamique moléculaire nous permet également de regarder l'évolution de cette distribution de hauteur espèce par espèce (voir fig. 4.5). La deuxième couche a une concentration en cobalt plus élevée que la concentration nominale de l'îlot quelque soit la composition. En contrepartie, les atomes de platine restent majoritairement dans la première couche. La proportion de platine qui se situe en deuxième couche n'évolue pas de façon monotone et est maximale pour la composition $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$.

Ces résultats montrent que les mécanismes de montée en deuxième couche sont plus difficiles à réaliser pour les atomes de platine que ceux de cobalt dans des îlots mixtes, malgré la très forte affinité chimique Co-Pt.

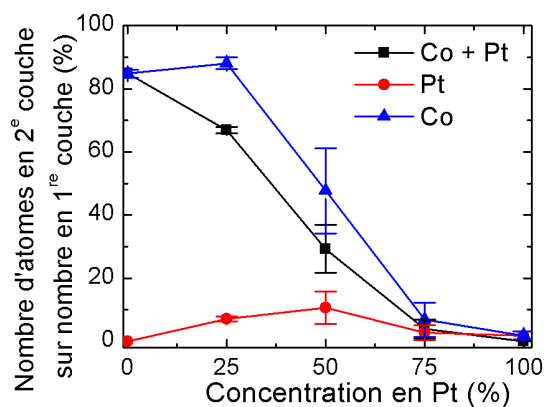


FIGURE 4.5 – Évolution de la proportion d'atomes dans les différentes couches en fonction de la composition pour des îlots de 539 atomes. Les valeurs pour chaque composition correspondent à une moyenne effectuée sur 32 configurations et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.

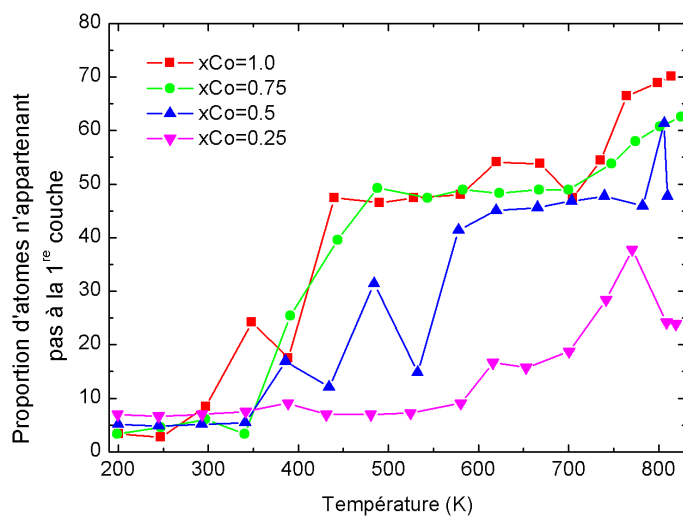


FIGURE 4.6 – Évolution de la proportion d'atomes n'appartenant pas à la première couche (2^e couche ou plus) en fonction de la température pour des îlots de 331 atomes de différentes compositions après des recuits de 330 picosecondes.

4.5 Étude énergétique des mécanismes de montée en deuxième couche

Nous cherchons maintenant à déterminer qualitativement et quantitativement les processus atomiques responsables de la montée des atomes en deuxième couche. La visualisation du processus temporel montre généralement des processus complexes faisant intervenir plusieurs atomes en même temps (processus collectifs). Nous allons cependant essayer d'isoler des processus monoatomiques pour mieux comprendre la différence entre le cobalt et le platine. Nous avons choisi d'étudier la « montée par échange » et la « montée de bord de marche ». Ces mécanismes sont généralement à la base du transport intercouche et ont été étudiés en détail sur la surface Au(111) dans le cas de la descente [Ferrando, 1996].

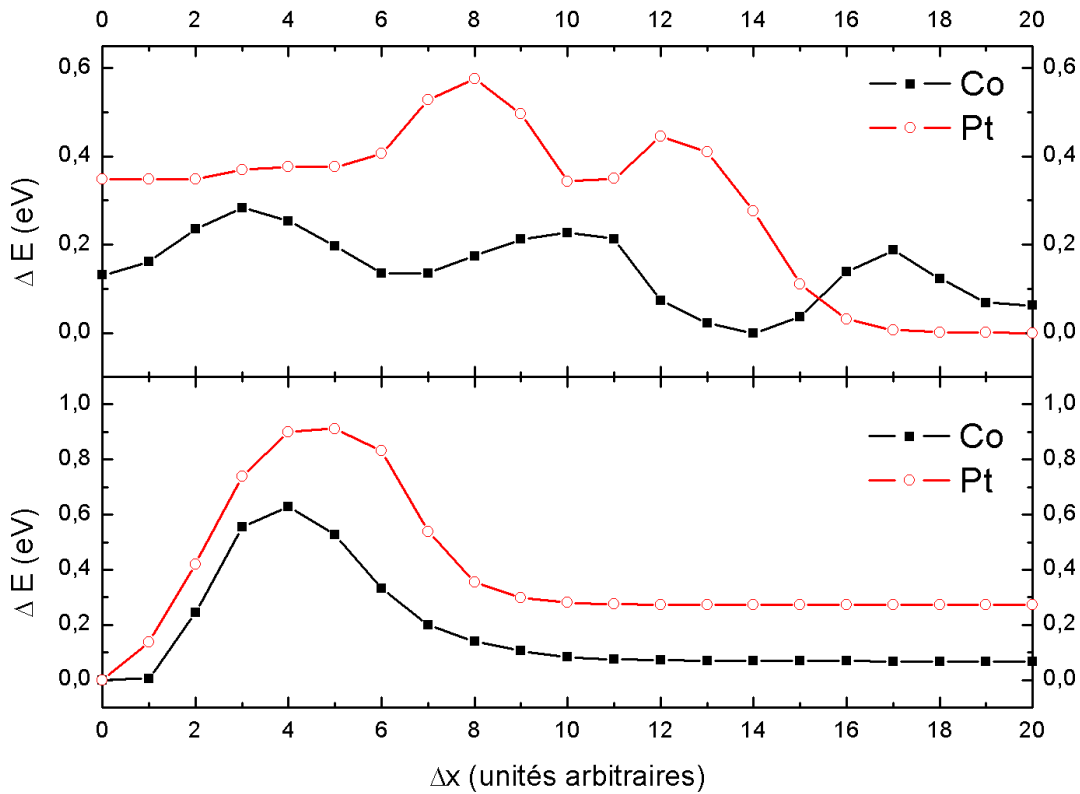


FIGURE 4.7 – *Profils énergétiques des deux mécanismes de montée (a) Montée par échange, les images au dessus montrent la position des atomes au cours du mécanisme dans le cas d'un atome de cobalt montant sur un îlot de cobalt. (b) Montée de bord de marche, les images en dessous illustrent également le mécanisme pour du cobalt.*

Le premier mécanisme, la « montée par échange », consiste dans le remplace-

ment d'un atome du bord de l'îlot par un adatome arrivant et poussant ainsi le premier atome vers la deuxième couche. Ce mécanisme a lieu en deux temps (voir fig. 4.7.a) : dans une première étape, un atome de la première couche est extrait vers la deuxième couche laissant une lacune que les atomes voisins cherchent immédiatement à réduire. Ainsi un atome (celui en bord de marche, moins coordonné et donc plus mobile) se déplace pour se retrouver sur un site ne correspondant pas à l'empilement compact du reste de l'îlot (par exemple un site HC alors que l'îlot est formé d'atomes en sites CFC) ; la deuxième étape consiste pour cet atome à occuper le site de l'atome monté en deuxième couche, ce qui nécessite le déplacement de ses voisins¹. Le deuxième mécanisme, la « montée de bord de marche », consiste en la montée d'un adatome situé en bord d'îlot vers la deuxième couche (voir fig. 4.7.b).

Nous avons utilisé la méthode NEB (pour *nudged elastic band*) [Henkelman, 2000] pour calculer l'énergie des barrières d'activation de ces mécanismes. Cette méthode permet d'obtenir le chemin d'énergie minimal (MEP pour *minimum energy path*) pour réaliser le mécanisme et ainsi connaître la valeur de la barrière d'activation. Le principe est de construire un chemin de configurations atomiques approximatif pour passer d'une configuration atomique initiale à une configuration atomique finale. Typiquement cela correspond à fabriquer une vingtaine de configurations atomiques intermédiaires qu'on dénomme *images*. Il s'agit ensuite de minimiser l'énergie du système dans sa globalité, c'est-à-dire en considérant l'ensemble des images composant le chemin pour passer de la configuration initiale à la configuration finale. Afin d'empêcher les configurations intermédiaires de relaxer vers les configurations initiale ou finale (plus stables), chaque atome de chaque *image* est relié à son correspondant dans les *images* voisines *via* un ressort.

On constate que la montée de bord de marche a une barrière d'activation plus importante (0,62 eV dans le cas du cobalt, voir fig. 4.7.b) que celle de la montée par échange (0,23 eV pour la plus importante des deux barrières pour le cobalt, voir fig. 4.7.a), ceci s'explique par la faible coordinence de l'atome (deux voisins) lors d'une étape de sa montée en deuxième couche. La montée par échange correspond à une double barrière en raison des deux étapes du mécanisme décrites précédemment.

On observe pour les deux mécanismes des énergies d'activation plus faibles pour le cobalt que pour le platine, ceci est dû à un effet de stress. En raison du fait que le cobalt relaxe à son paramètre de maille massif, lorsque la taille des îlots augmente, de plus en plus d'atomes de cobalt vont se retrouver en position on-top vis à vis de l'or sous-jacent, ce qui va favoriser l'extraction de ces atomes du premier plan

1. La dernière barrière d'énergie entre les images 3 et 4 (voir fig. 4.7.a) ne fait pas partie à proprement parler du mécanisme et correspond à la diffusion de l'atome expulsé sur la surface de l'îlot.

vers le second. Ceci n'est pas le cas avec le platine, qui est pseudomorphe avec le substrat.

Les barrières d'activation des deux mécanismes ont été calculées dans le cas d'adatom en bord d'îlot mais la montée par échange peut également se produire à partir d'atomes au centre de l'îlot. Si l'on regarde la position verticale des atomes d'îlots monocouches de cobalt et de platine purs dans leur configuration relaxée (voir fig. 4.8), on observe une corrugation beaucoup plus importante dans le cas du cobalt pur. Celle-ci est due au fort désaccord paramétrique entre le cobalt et l'or (15 %) qui induit un réseau de moiré. Ce désaccord paramétrique est de 4 % pour le platine, ce qui permet une croissance pseudomorphe pour les îlots étudiés. Cette corrugation peut atteindre pour un îlot de cobalt pur près d'un angström pour certains atomes. Ces atomes ont une possibilité accrue de passer en deuxième couche car le coût énergétique du mécanisme de montée par échange est abaissé par ce positionnement « on-top » (se dit d'atomes *sur* et non *entre* des atomes de la couche inférieure). On observe d'ailleurs lors des recuits pour des îlots de cobalt que les atomes montant en deuxième couche sont effectivement ceux dans ces positions « on-top ». Cette facilité de montée pour les atomes de cobalt explique l'enrichissement relatif en cobalt de la deuxième couche des îlots d'alliage. Nous avons signalé dans la partie 4.3 que la configuration tricouche est énergé-

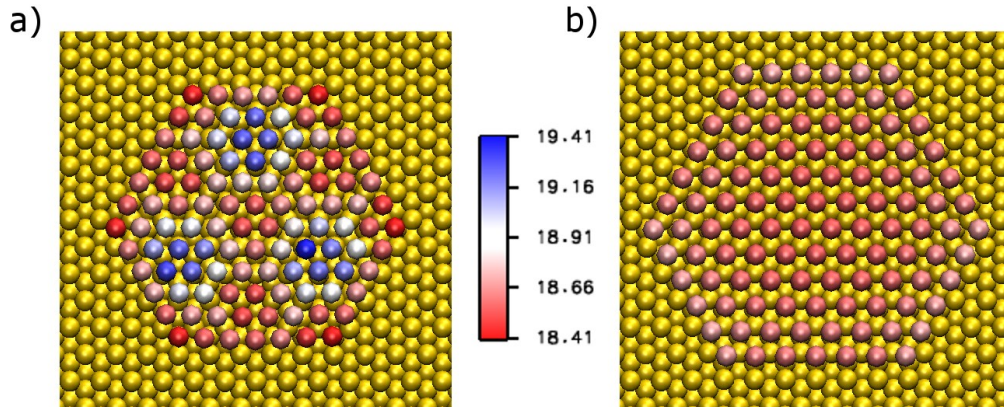


FIGURE 4.8 – Îlots de 108 atomes de cobalt (a) et de platine (b) obtenus par une trempe à 0K. L'échelle de couleur permet de mesurer la variation de distance (en angstroms) des atomes des îlots par rapport à un plan situé au milieu du substrat. On distingue sur l'îlot de cobalt 3 zones avec des atomes en position « on-top » alors que les atomes de platine présentent des variations en z plus faible. Le diamètre apparent des atomes est volontairement diminué afin de souligner dans le cas du platine l'aspect pseudomorphe de l'îlot.

tiquement favorable pour des îlots de cobalt de plus de 70 atomes environ mais

n'était pas observée expérimentalement. Il n'y a pas de désaccord paramétrique entre la deuxième et la première couche comparable à celui entre cette dernière et la surface d'or. On peut supposer que le mécanisme de montée en troisième couche (depuis la deuxième) ne bénéficie donc pas de l'abaissement de la barrière d'énergie dû aux positions « on-top ». Le passage à une configuration tricouche nécessiterait donc une énergie trop importante pour se produire expérimentalement à température ambiante. On peut noter cependant que la proportion d'atomes dans d'autres couches que la première devient supérieure à 50 % pour des températures élevées (voir fig. 4.6), signe de l'apparition d'une troisième couche.

4.6 Conclusion

Par des études de dynamique moléculaire, nous avons montré dans un premier temps que la configuration thermodynamiquement la plus favorable d'ilots de cobalt ou de platine pur était la morphologie bicouche (ou tricouche). Cependant, une étude temporelle a montré que la cinétique d'évolution vers l'état bicouche était très différente pour le cobalt et le platine. Cette différence s'explique par l'état de contraintes des ilots, qui font apparaître des atomes « on-top » (plus facilement mobiles) pour le cobalt. En ce qui concerne les alliages, nous avons observé des géométries ambicouches qui sont dues à une ségrégation partielle des atomes de cobalt en deuxième couche. Ces résultats sont en très bon accord avec les observations expérimentales. Malheureusement, la ségrégation partielle n'a pu être observée par STM et il faudra donc envisager d'autres méthodes d'analyse, plus sensibles à l'ordre chimique pour confirmer ce résultat important.

Chapitre 5

Magnétisme de nanostructures épitaxiées $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats sur les propriétés magnétiques des nanostructures dont nous avons étudié les propriétés structurales et morphologiques dans les deux chapitres précédents consacrés respectivement aux résultats expérimentaux et de simulation de la croissance. Nous étudions le magnétisme de nanostructures $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ obtenues par codépôt. On quantifiera à l'aide d'une technique synchrotron, le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X, les moments magnétiques responsables de l'aimantation des nanostructures ainsi que la valeur de l'énergie d'anisotropie. L'analyse de ces résultats permettra d'identifier les sources dominantes d'anisotropie magnétique dans ces nanostructures épitaxiées. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus au synchrotron ESRF à Grenoble sur la ligne ID08 avec l'aide de Philippe Ohresser (synchrotron SOLEIL), Fabrice Scheurer (IPCMS, Strasbourg) et Júlio Criginski Cezar (ESRF).

5.1 Présentation des échantillons étudiés

Le temps de faisceau synchrotron qui nous a été alloué étant de 18 « rotations » (soit 144 heures), nous avons dû étudier un nombre restreint d'échantillons. Des mesures effectuées auparavant au laboratoire par effet Kerr magnéto-optique nous ont permis de préparer l'expérience. Ces mesures préliminaires, moins quantitatives que celles obtenues par XMCD (pas d'informations sur les moments magnétiques) ont montré que la tendance était à une décroissance de l'anisotropie magnétique hors-plan avec l'augmentation de la concentration en platine.

Nous avons donc choisi de réaliser sept échantillons auxquels il faut rajouter un substrat Au(111) nu utilisé comme référence. Six de ces échantillons concernent des nanostructures avec des compositions et des taux de couverture différents afin

de réaliser une étude en fonction de la composition ainsi qu'en fonction du nombre d'atomes dans les nanostructures. Quatre échantillons, avec un taux de couverture proche de 0,30 MC, ont ainsi des compositions différentes afin de voir l'évolution des propriétés magnétiques avec la concentration en platine (voir fig. 5.1 ainsi que le tableau 5.1). Les résultats sur les deux échantillons avec un taux de couverture plus faible (de l'ordre de 0,05 MC) et avec des compositions similaires à deux des quatre échantillons précités se sont révélés inexploitable en raison du trop faible signal sur bruit. Le dernier échantillon concerne un dépôt Co/Au(111) encapsulé dans du platine et n'est pas décrit ici. Le substrat Au(111) nu permet d'avoir une référence et de vérifier la présence d'éventuels artéfacts dûs au monocristal. Un des avantages de la ligne ID08 est la possibilité de fabriquer nos échantillons in-situ et de les imager par STM avant d'effectuer les mesures de magnétisme par XMCD. Nous avons ainsi pu évaluer le taux de couverture et la composition des échantillons à partir de la méthode détaillée dans la partie 3.2. Le nombre moyen d'atomes (indépendamment de l'espèce) dans chaque ilot, est déterminé en faisant l'hypothèse que les ilots nucléent uniquement sur les sites préférentiels situés aux coudes de la reconstruction et que le paramètre de maille des nanostructures dépend de leur composition suivant la loi de Végard. Ces coudes sont disposés en ligne et espacés de 7,2 nm [Barth, 1990] et l'espacement entre ces lignes est estimé à 12 nm sur nos échantillons. Dans le cas des échantillons avec une concentration non négligeable en platine, des ilots sont présents en dehors des coudes (voir notamment fig. 5.1.d) mais ceux-ci sont essentiellement de petite taille, ce qui fait que le nombre d'atomes par ilot n'est que légèrement surestimé. Des images STM de résolution atomique permettant d'identifier chimiquement les atomes composant les ilots n'étant pas aisément réalisables sur de telles nanostructures (voir § 3.5), le nombre moyen d'atomes de chaque espèce est simplement obtenu à partir du produit du nombre total d'atomes et de la concentration relative des deux éléments.

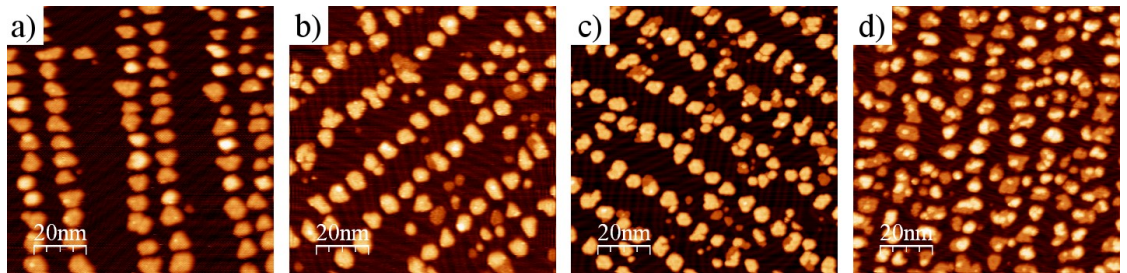


FIGURE 5.1 – Images topographiques $100 \times 100 \text{ nm}^2$ réalisées par STM sur la ligne ID08 (a) Cobalt pur (b) $\text{Co}_{84}\text{Pt}_{16}$ (c) $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ (d) $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$.

| Composition | Taux de couverture | Nombre total moyen d'atomes | Nombre moyen d'atomes de Co |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Co pur | $\theta = 0,33$ MC | 515 | 515 |
| Co ₈₄ Pt ₁₆ | $\theta = 0,31$ MC | 460 | 390 |
| Co ₈₁ Pt ₁₉ | $\theta = 0,30$ MC | 450 | 360 |
| Co ₅₈ Pt ₄₂ | $\theta = 0,28$ MC | 400 | 230 |

TABLE 5.1 – *Évaluations de la composition, du taux de couverture et du nombre total d'atomes et uniquement de cobalt obtenues à partir d'images STM des échantillons.*

5.2 Détermination des moments magnétiques

5.2.1 Résultats expérimentaux

Pour tous les échantillons, nous avons effectué des spectres d'absorption des rayons X polarisés circulairement aux seuils L_3 et L_2 du cobalt afin d'obtenir des informations sur le moment orbital et de spin des atomes de cobalt en fonction de la composition de l'échantillon. Les spectres XMCD ont été réalisés pour des données XAS selon les deux directions d'application du champ magnétique afin d'obtenir une valeur moyennée. Ces spectres ont été réalisés à 10 K ou 150 K en s'assurant que le champ magnétique de 5 teslas permette de saturer l'aimantation et ceci même suivant des directions difficiles d'aimantation. La spectroscopie d'absorption des rayons X étant une technique qui sonde les états vides, on observe dans un spectre des pics correspondant aux transitions vers les niveaux $3d$ qui portent l'information magnétique, mais aussi un fond correspondant à des transitions vers le niveau $4s$ (voir fig. 2.6.a) qui ne contient pas d'information magnétique. L'intensité de la raie blanche (c'est-à-dire la valeur de l'intégrale des pics, notée R , voir fig. 2.7.a) est directement proportionnelle à la quantité, notée N_h , de trous $3d$ sondés. La connaissance de N_h permettant d'en déduire celle du nombre d'électrons par atome, on peut ainsi exprimer une valeur du moment par atome sondé. Seule l'expression m_L/m_S , qui exprime un rapport (voir fig. 5.2.a), ne dépend pas de la connaissance du nombre de trous par atomes, de plus elle est également indépendante du taux de polarisation et du degrés de saturation magnétique. Ceci en fait une valeur plus « fiable » que m_L et m_S pris séparément.

5.2.2 Analyse

La basse dimensionnalité de nos échantillons, des effets de taille ainsi que d'alliage sont susceptibles de modifier le remplissage de la bande $3d$ mais étant dans l'impossibilité de quantifier cette variation, nous avons utilisé une valeur de

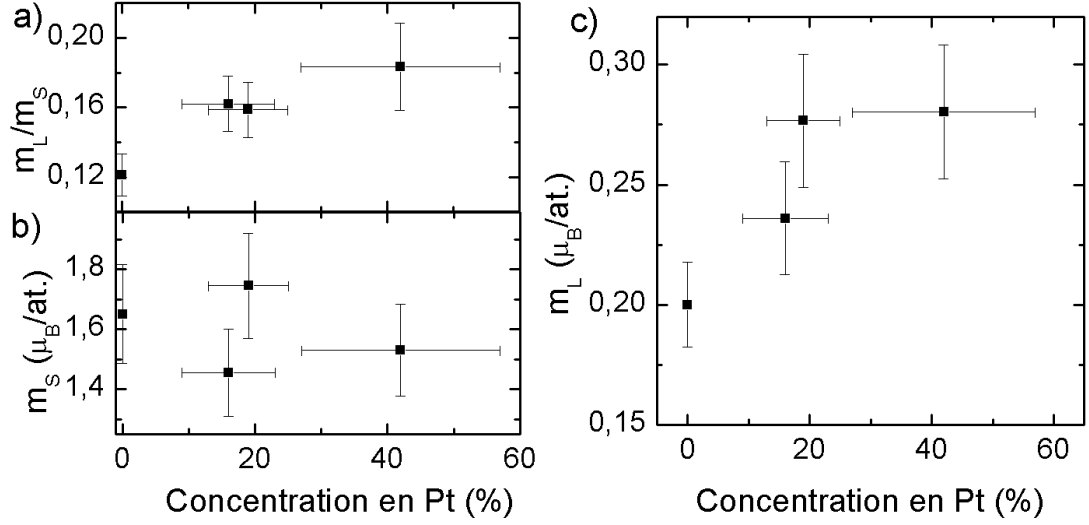


FIGURE 5.2 – Évolution du rapport m_L/m_S (a), de m_S (b) et de m_L (c) en fonction de la composition des échantillons (en prenant $N_h = 2,49$).

$N_h = 2,49$ qui est une valeur moyenne provenant de différents calculs et dont la validité a été montrée par Chen [Chen, 1995]. Il faut garder à l'esprit qu'une variation positive de N_h modifiera dans le sens inverse le résultat sur les règles de somme utilisées pour quantifier les moments magnétiques.

Nous avons donc déterminé pour différents angles d'application du champ magnétique, le moment orbital et le moment de spin effectif en utilisant les règles de somme (voir § 2.3.2). L'anisotropie du moment de spin effectif ($\mu_S^{eff} = \mu_S - 7\mu_T$) est supposée uniquement due au moment dipolaire μ_T [Stöhr, 1995b], sa dépendance angulaire s'exprime donc comme [Ohresser, 2001] :

$$\mu_S^{eff}(\alpha) = (\mu_S - 7\mu_T^\perp) + \frac{21}{2}\mu_T^\perp \sin^2 \alpha \quad (5.1)$$

Pour le moment orbital, son anisotropie dans le plan de la surface est supposée négligeable, on peut alors ajuster sa variation angulaire [Bruno, 1989] :

$$m_L(\alpha) = m_L^\perp + (m_L^\parallel - m_L^\perp) \sin^2 \alpha \quad (5.2)$$

avec m_L^\perp et m_L^\parallel les moments respectivement perpendiculaire et parallèle au plan de surface (voir fig. 5.3.a). Ceci nous permet de déterminer le moment orbital moyen $m_L = \frac{1}{3}m_L^\perp + \frac{2}{3}m_L^\parallel$.

On peut évaluer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{mc} à partir de l'anisotropie du moment magnétique suivant le modèle développé par Bruno (voir

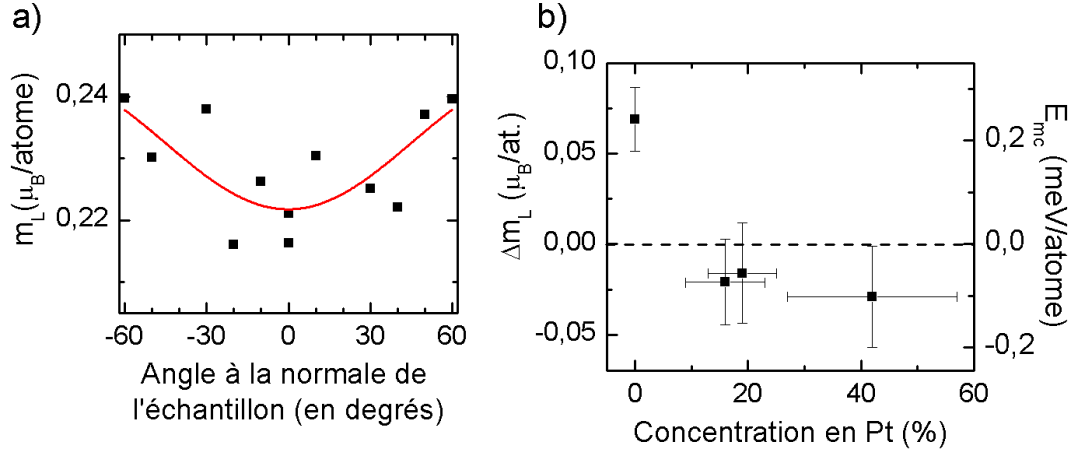


FIGURE 5.3 – (a) Variation du moment orbital en fonction de l'angle d'application du faisceau par rapport à la normale à la surface du substrat pour l'échantillon $\text{Co}_{84}\text{Pt}_{16}$. (b) Variation de l'anisotropie du moment angulaire ($\Delta m_L = m_L^\perp - m_L^\parallel$) en fonction de la composition, l'échelle sur l'axe de droite correspond à l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline calculée d'après l'équation (5.3).

§ 1.2.2.1) qui prédit que l'aimantation des matériaux magnétiques 3d tend à s'orienter suivant la direction où le moment orbital est le plus élevé [Dürr, 1997] :

$$E_{\text{mc}} = \alpha \frac{\zeta}{4\mu_B} (m_L^\perp - m_L^\parallel) \quad (5.3)$$

où α est un terme correctif de l'ordre de 0,2 [Weller, 1995; Weiss, 2005] et ζ est le couplage spin-orbite (70 meV pour le cobalt [Koide, 2001]).

5.3 Cycles d'aimantation

En plus des mesures des moments magnétiques, nous voulons connaître les valeurs de l'anisotropie magnétique de nos nanostructures $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{Au}(111)$. Nous avons procédé à des mesures de cycles d'aimantation sous un champ magnétique variant entre -5 et $+5$ teslas et un cycle complet ($+5 \rightarrow -5 \rightarrow +5$ teslas) est réalisé en 110 secondes. Ces mesures ont été réalisées à différentes températures allant de 10 à 150 K et suivant différentes incidences du champ magnétique par rapport à la surface de l'échantillon (de 0 à 60° par rapport à la normale à la surface). Nous obtenons ainsi pour chaque échantillon un jeu de données qui nous permettra de déterminer l'anisotropie des nanostructures de façon fiable. Nous décrivons dans les deux prochains paragraphes les modifications des cycles d'aimantation engendrées par une variation de température ou d'angle d'application du champ

magnétique. Nous verrons que l'observation de la forme de ces différents cycles permet d'appréhender (uniquement qualitativement) les propriétés magnétiques des échantillons.

5.3.1 Influence de la température

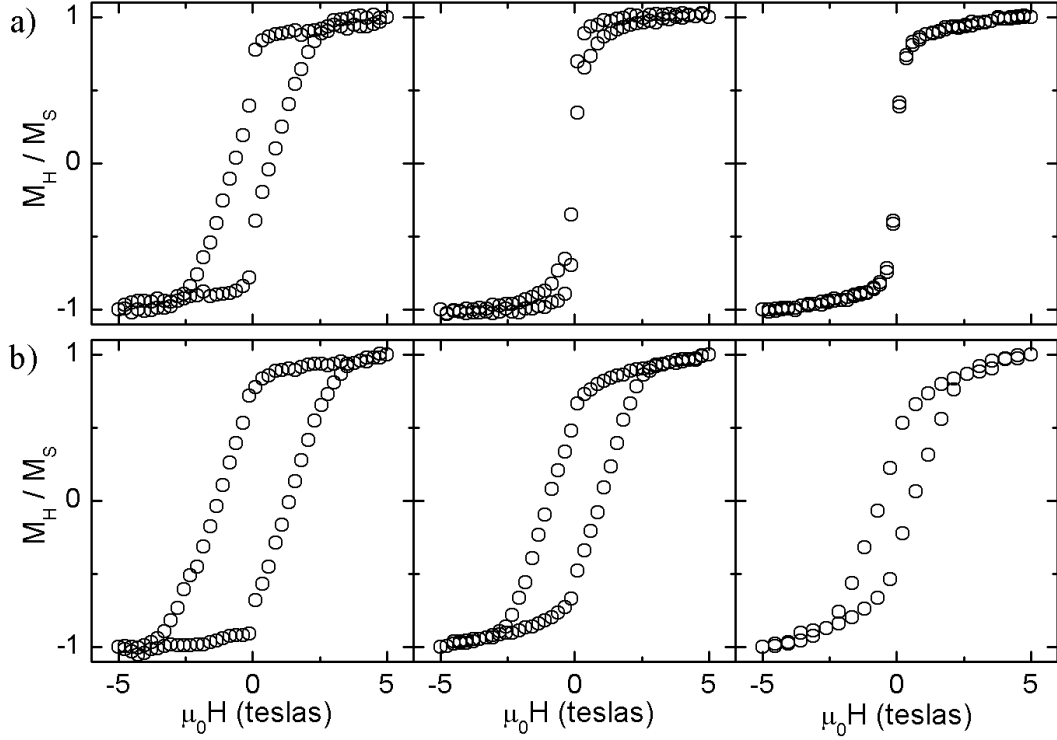


FIGURE 5.4 – Cycles d'aimantation de nanostructures $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ ($\theta = 0,30\text{ MC}$) (a) Pour une direction du champ appliqué normale à la surface $\text{Au}(111)$ et différentes températures (de gauche à droite) : $T = 20\text{ K}$, $T = 50\text{ K}$ et $T = 100\text{ K}$ (b) À une température de 10 K et différents angles d'application du champ (de gauche à droite) : $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = 40^\circ$ et $\alpha = 60^\circ$

On constate que l'augmentation de la température provoque un rétrécissement de la largeur des cycles d'aimantation (voir fig. 5.4.a). Cette diminution du champ coercitif est due à l'énergie thermique qui permet de retourner l'aimantation, le cycle se refermant aux alentours de la température de blocage. L'évolution de la forme des cycles d'aimantation en fonction de la température contient donc des informations sur la valeur de l'énergie d'anisotropie.

5.3.2 Influence de l'orientation du champ magnétique

Si l'on fixe cette fois-ci la température de mesure mais que l'on fait varier l'angle d'application du champ magnétique, on observe (voir fig. 5.4.b) que la forme des cycles d'aimantation change. Dans le cas de l'échantillon de composition $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$, le cycle est plus ouvert et la saturation est atteinte plus rapidement pour un champ appliqué perpendiculairement à la surface. Ces informations permettent d'en déduire que l'axe perpendiculaire à la surface constitue un axe facile d'anisotropie. L'étude en angle pour les différents échantillons nous donne ainsi des informations sur la direction selon laquelle se situe l'anisotropie et permet de tester la validité de notre modèle d'anisotropie.

5.4 Simulations des cycles d'aimantation

L'aspect des cycles d'aimantation nous permet de déterminer l'orientation de l'axe d'anisotropie et d'estimer la température de blocage (axe facile hors plan et température de blocage valant environ 50 K dans le cas de l'échantillon correspondants aux cycles présentés dans la figure 5.4).

Néanmoins une détermination quantitative de l'anisotropie nécessite la comparaison de ces courbes expérimentales à des courbes simulées. Il faut modéliser le comportement de l'assemblée d'ilots afin de pouvoir accéder à la distribution d'énergie d'anisotropie magnétique. Cette modélisation doit permettre de simuler pour tout échantillon un cycle d'aimantation réalisé pour une température et un angle d'application du champ magnétique quelconques.

5.4.1 Modèle du retournement de l'aimantation par rotation cohérente

Nous utilisons le modèle du macromoment (ou macrospin) pour reproduire le comportement magnétique de nos nanoparticules. Il a été introduit par Stoner et Wohlfarth [Stoner, 1948] et est typiquement utilisé pour modéliser le comportement d'une assemblée de nanostructures magnétiques non corrélées entre elles.

Ce modèle s'applique pour un système magnétique monodomaine et décrit le retournement de son aimantation comme la rotation synchrone de tous ses moments magnétiques, ceux-ci restant alignés entre eux pendant ce mécanisme. On qualifie ce processus de retournement cohérent de l'aimantation. Ceci se justifie par le fait que l'échange est l'interaction dominante à l'échelle de ce système, ce qui permet de ne pas briser l'état monodomaine au cours du retournement de l'aimantation. De telles conditions sont rencontrées si la taille du système est inférieure à quelques longueurs d'échange (voir § 1.2.1.3). À partir de cette longueur

d'échange, on peut définir la dimension latérale minimale pour une particule bi-dimensionnelle (assimilée à une ellipsoïde de révolution prolata) [Skomski, 1998] pour que le retournement de l'aimantation s'effectue par rotation cohérente. Dans le cas de particules de cobalt bicouches, cette valeur est estimée à plus de 200 nm ($A_{\text{éch}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$ J/m) ce qui fait que les nanostructures que nous étudions d'une dimension latérale maximale de 5 nm satisfont à cette condition. Il est cependant important de noter que des études récentes [Krause, 2009; Rohart, 2010] semblent montrer que la longueur pertinente pour un retournement cohérent est bien plus faible (quelques nanomètres). L'aimantation de chaque îlot est ainsi assimilée, tant pour sa configuration à l'équilibre que pour la dynamique de retournement, à un moment magnétique unique ou *macromoment*.

L'énergie d'anisotropie magnétique d'un macromoment de volume V correspond alors à la barrière d'énergie $K_V \times V$ où K_V est la constante d'anisotropie par unité de volume associée à la particule. Cette barrière est associée au retournement de l'aimantation d'une direction à une autre, toutes les deux orientées suivant l'axe facile mais de sens opposé. Ce retournement se fait via le passage d'un plan difficile dans le cas d'une anisotropie uniaxiale ou d'un point col (notion détaillée dans la légende de la figure 5.13) dans le cas d'une anisotropie biaxiale. Au delà de la température *de blocage*, l'énergie thermique provoque l'instabilité de l'aimantation. Celle-ci fluctue d'un minimum à l'autre et l'échantillon se comporte comme un matériau paramagnétique. La particule est alors dans le régime de *superparamagnétisme*.

L'étude de la dynamique d'un tel système ne fait intervenir que deux termes dans l'expression de son énergie : l'énergie d'anisotropie magnétique ou MAE (pour Magnetic Anisotropy Energy) et l'énergie Zeeman due à l'interaction avec le champ appliqué. Le terme d'échange qui reste constant peut être négligé et l'anisotropie de forme due à l'interaction dipolaire, constante également, peut être assimilée à une MAE effective.

5.4.2 Modélisation de l'assemblée de nanoparticules

Dans le cas de nos échantillons, l'anisotropie de chaque nanoparticule est supposée uniaxiale avec la normale à la surface pour axe. Ceci est justifié par la forme quasi-circulaire des îlots. Nous adoptons la convention selon laquelle les valeurs positives correspondent à un axe facile d'anisotropie et les valeurs négatives à un plan facile d'anisotropie (i.e. un axe difficile). L'aimantation de chaque nanoparticule peut tourner d'un angle ϕ par rapport à la normale à la surface et l'anisotropie étant uniaxiale, la direction d'équilibre de ce macromoment est toujours contenue dans le plan formé par l'axe d'anisotropie et la direction du champ appliqué (voir fig. 5.5.a). Nous ne considérons que la constante d'anisotropie du premier

ordre, c'est-à-dire un terme d'ordre deux des cosinus directeurs de l'aimantation par rapport à l'axe normal à la surface.

Afin de considérer la large assemblée d'ilots non identiques sur laquelle s'effectuent les mesures de cycles d'aimantation, il faut modéliser la distribution des propriétés magnétiques des nanoparticules tout en minimisant le nombre de paramètres ajustables.

Dans le cas de nanoparticules d'un seul élément magnétique (Co, Fe, ...), l'anisotropie n'a pas forcément de liens simples avec la distribution de taille car la forme des nanoparticules et une composante magnéto-élastique peuvent induire de fortes fluctuations pour des particules de taille similaire. Ces fluctuations sont encore accrues pour des nanostructures d'alliage où l'anisotropie est liée à des corrélations à courte distance, très différentes d'un îlot à l'autre. La prise en compte de deux distributions (une concernant l'anisotropie et l'autre la taille), en plus de multiplier le nombre de paramètres, n'est donc pas possible car il serait hasardeux de définir un lien entre chacune des valeurs de ces deux distributions. Il est donc nécessaire de ne considérer qu'une seule distribution : la distribution de taille des ilots, qui est étroite dans nos systèmes auto-organisés est remplacée par la valeur du nombre moyen d'atomes par îlot N_m . Ceux-ci sont qualifiés par la suite de « magnétiques » car prenant part au macromoment et leur nombre sera comparé à ceux provenant de l'analyse des images STM. Afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, la variation de l'anisotropie avec la température est considérée comme négligeable. Cette hypothèse n'est généralement pas vérifiée dans les films ultra-minces et notamment dans le système Au/Co/Au [Grolier, 1994]. La distribution d'anisotropie est modélisée par une loi normale caractérisée par sa valeur moyenne \bar{K} et son écart-type σ_K .

Le nombre d'atomes étant fixé, nous considérons ainsi que tous les ilots d'un même échantillon ont le même moment magnétique et que celui-ci est indépendant de la température (ce qui est raisonnable pour $T \ll T_c$, la température de Curie, T_c , étant une quantité mal connue pour un nanoplot). Celui-ci est donné par $\boldsymbol{\mu}_{\text{ilot}} = N_m \boldsymbol{\mu}$ où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment magnétique porté par un atome et vaut $1,9 \mu_B$ dans nos simulations. Cette hypothèse qui néglige la distribution de taille des ilots est en accord avec le fait que l'aimantation varie peu en fonction du nombre d'atomes (elle évolue linéairement avec celui-ci) dans la gamme de taille étudiée ici [Gambardella, 2003].

L'énergie d'un îlot, somme de la MAE et du terme Zeeman dû au champ magnétique \mathbf{H} peut donc s'écrire :

$$E = E_{an}^{\text{ilot}} \left(1 - \mathbf{e}_z \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_{\text{ilot}}}{\mu_{\text{ilot}}} \right)^2 - \mu_0 \boldsymbol{\mu}_{\text{ilot}} \cdot \mathbf{H} \quad (5.4)$$

avec $E_{an}^{\text{ilot}} = K_V V = N_m K$ et $\boldsymbol{\mu}_{\text{ilot}} = N_m \boldsymbol{\mu}$

L'énergie peut donc être écrite :

$$E = N_m \left[K \sin^2 \phi - \mu_0 \mu H \cos(\phi - \alpha) \right] \quad (5.5)$$

où α est l'angle entre la normale à la surface et l'axe d'application du champ magnétique.

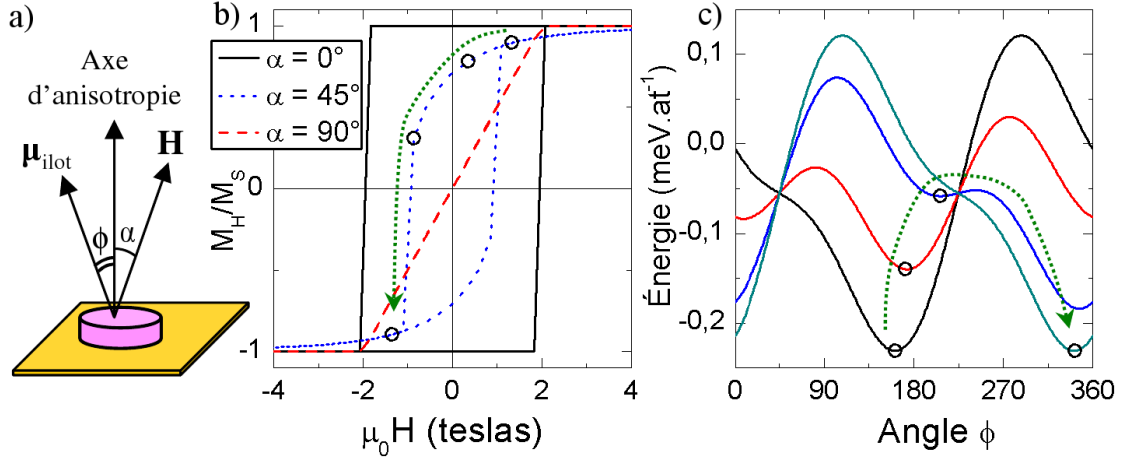


FIGURE 5.5 – (a) Modèle du macromoment dans le cas d'une anisotropie uniaxiale. (b) Cycles d'aimantation simulés à température nulle pour différents angles d'application du champ magnétique. (c) Courbes de l'énergie en fonction de l'orientation de l'aimantation pour $\alpha = 45^\circ$ et $T = 0$ K. Chaque courbe correspond à une valeur du champ magnétique repérée par une croix et numérotée sur la figure b). Les cercles sur cette figure représentent l'orientation de l'aimantation à l'équilibre.

Cette équation en dépit de son apparente simplicité ne permet pas en général de déterminer analytiquement la configuration d'équilibre du macromoment. Seuls les cas où le champ magnétique est perpendiculaire ou colinéaire à l'axe d'anisotropie (voir fig. 5.5.b, cas $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$) sont entièrement analytiques.

5.4.3 Astroïde de Stoner-Wohlfarth

Dans le cas général où le champ magnétique fait un angle quelconque avec l'axe d'anisotropie, seule la valeur du champ de basculement (noté H_b) pour lequel l'aimantation bascule peut être déterminée analytiquement. Lors de ce basculement, à l'angle ϕ_b , il y a disparition du minimum local (équilibre métastable) au profit du minimum global, ceci se traduit par le fait que les dérivées première et seconde

de l'énergie s'annulent :

$$\frac{1}{2} \sin 2\phi_b = -\frac{H}{H_c} \sin(\phi_b - \alpha) \quad (5.6a)$$

$$\cos 2\phi_b = -\frac{H}{H_c} \cos(\phi_b - \alpha) \quad (5.6b)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{\text{éq. (5.6a)}}{\text{éq. (5.6b)}} \Rightarrow \tan^3 \phi_b = -\tan \alpha \quad (5.7)$$

$$\text{éq. (5.6a)}^2 + \text{éq. (5.6b)}^2 \Rightarrow 1 - \frac{3}{4} \sin^2(2\phi_b) = \left(\frac{H_b}{H_c}\right)^2 = h_b^2 \quad (5.8)$$

où $H_c = \frac{2K}{\mu_0\mu}$.

En décomposant h_b en une composante parallèle ($h_b^\parallel = h_b \cos \alpha$) et une perpendiculaire ($h_b^\perp = h_b \sin \alpha$) à l'axe d'anisotropie et en utilisant les équations (5.6), il vient :

$$\left(h_b^\parallel\right)^{2/3} + \left(h_b^\perp\right)^{2/3} = 1$$

Cette équation est celle d'une astroïde (voir fig. 5.7.a) [Thiaville, 1998]. Le champ magnétique appliqué peut être représenté par un vecteur dont l'origine est confondue avec celle du repère. Lorsque ce vecteur intersecte la courbe de l'astroïde, il n'y a plus qu'un minimum global ce qui provoque le basculement de l'aimantation.

5.4.4 Effets thermiques

Pour des valeurs du champ magnétique inférieures à H_b , l'Hamiltonien 5.5 montre deux minima d'énergies respectives E_\uparrow et E_\downarrow (voir les courbes 2 et 3 sur la figure 5.5.c). Ces deux minima sont séparés par un état d'énergie maximale E_{\max} et les barrières d'énergie pour passer d'un minimum à l'autre valent :

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow} = E_{\max} - E_\uparrow \quad (5.9)$$

$$\Delta E_{\downarrow\uparrow} = E_{\max} - E_\downarrow \quad (5.10)$$

La dynamique du basculement de l'aimantation d'un minima à l'autre est décrite en utilisant un modèle d'équations maitresses [Chantrell, 1994; Street, 1994]. Ainsi l'évolution temporelle des deux populations d'ilots avec une orientation différente de l'aimantation est donnée par :

$$\frac{dn_\uparrow}{dt} = n_\downarrow p_{\downarrow\uparrow} - n_\uparrow p_{\uparrow\downarrow} \quad (5.11)$$

$$\frac{dn_\downarrow}{dt} = n_\uparrow p_{\uparrow\downarrow} - n_\downarrow p_{\downarrow\uparrow} \quad (5.12)$$

$$(5.13)$$

et $n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 1$. La probabilité par unité de temps de passer d'un état i à j est donnée par :

$$p_{ij} = \frac{e^{-\beta\Delta E_{ij}}}{e^{-\beta\Delta E_{ij}} + e^{-\beta\Delta E_{ji}}} \quad (5.14)$$

ce qui donne :

$$n_{\uparrow}(t) = \left(n_{\uparrow}^{ini} - \frac{p_{\downarrow\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow} + p_{\downarrow\uparrow}} \right) e^{-(p_{\uparrow\downarrow} + p_{\downarrow\uparrow})t} + \frac{p_{\downarrow\uparrow}}{p_{\uparrow\downarrow} + p_{\downarrow\uparrow}} \quad (5.15)$$

Pour simuler un cycle d'hystérésis, le champ magnétique appliqué varie par paliers. Pour chaque valeur, une fois les deux orientations de l'aimantation déterminées, la répartition des ilots entre ces deux états due à la thermalisation est effectuée à l'aide de l'équation (5.15) sur la durée pendant laquelle le champ est considéré comme constant et en prenant comme répartition initiale de l'aimantation la valeur obtenue à partir du pas de champ précédent. On obtient ainsi des cycles dont la partie ouverte (i.e. pour des valeurs du champ appliqué où deux minima existent) diminue lorsque la température augmente (voir fig. 5.6).

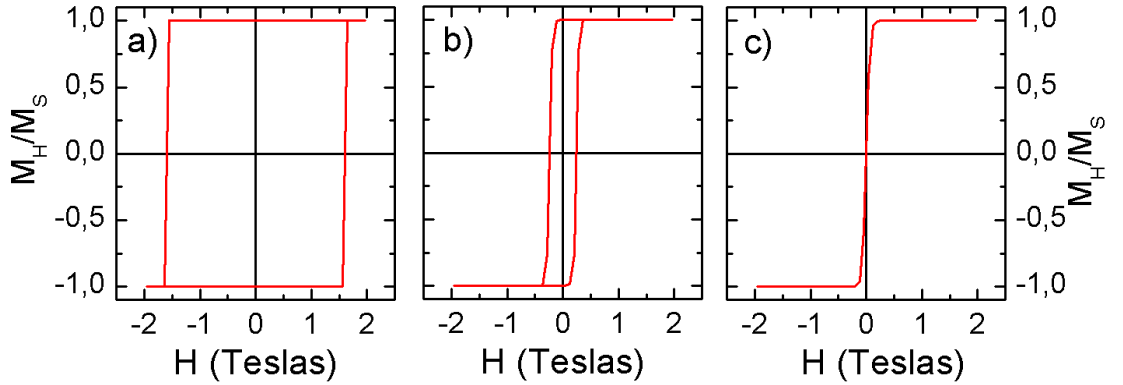


FIGURE 5.6 – *Prise en compte des effets thermiques suivant l'équation (5.15) pour un macromoment composé de 650 atomes ayant chacun une énergie d'anisotropie magnétique de 0,09 meV (donc $\sigma_K = 0$). Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe facile d'anisotropie et un cycle complet est effectué en 110 secondes. On observe que le champ coercitif (i.e. la largeur du cycle pour une aimantation nulle) initialement élevé à température nulle (a), diminue lors de l'augmentation de la température (b) à 20 K pour complètement s'annuler (c) à 50 K.*

Cette modélisation permet, pour des températures non nulles, de tracer la courbe délimitant la valeur du champ de basculement. Contrairement au cas à température nulle, où cette courbe correspond à l'équation d'un astroïde, il n'existe plus d'expression analytique, même si l'on obtient une forme proche de l'astroïde

qui devient de plus en plus petite et « carrée » avec l'augmentation de la température. Cette courbe est similaire (voir fig. 5.7) à celles obtenues par des résultats expérimentaux (micro-SQUID, [Jamet, 2001]) ou des calculs de micromagnétisme (intégration de l'équation Landau-Lifschitz-Gibert, [Vouille, 2004]), ce qui nous permet de nous assurer de la validité de notre modèle de simulation des cycles d'aimantation.

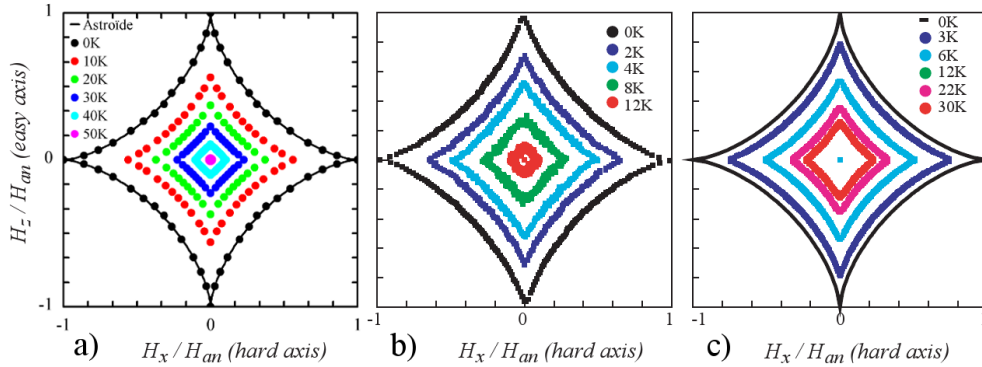


FIGURE 5.7 – Évolution de la courbe délimitant le basculement en fonction de la température : (a) Résultats produits par notre modélisation avec une durée pour réaliser un cycle complet de 110 secondes et avec comme paramètres de simulation : $N_m = 500$, $\bar{K} = 0,2\text{meV}$ et $\sigma_K = 0$. À température nulle, on retrouve l'astroïde. (b) Résultats expérimentaux obtenus par micro-SQUID sur une nanoparticule unique d'environ 1 000 atomes de cobalt. (c) Résultats de calculs de micromagnétisme (les deux dernières figures sont extraites de [Jamet, 2001; Vouille, 2004]).

5.4.5 Ajustement des courbes expérimentales

On utilise maintenant le modèle basé sur l'hypothèse du macromoment et sur la prise en compte de la température selon l'équation (5.15) pour ajuster l'ensemble des cycles d'aimantations obtenus expérimentalement. Pour chaque échantillon, on ajuste les cycles d'aimantation avec comme paramètres le nombre d'atomes « magnétiques » N_m , la valeur moyenne \bar{K} et l'écart-type σ_K de la distribution normale d'anisotropie par atome. Les cycles à basse température sont sensibles aux deux paramètres caractérisant la distribution d'anisotropie alors que la fermeture des cycles à haute température dépend principalement de la valeur du produit $N_m \bar{K}$. Cette prépondérance des différents paramètres en fonction des cycles considérés facilite la détermination indépendante des paramètres ainsi que l'évaluation de leur barre d'erreur.

On peut voir sur la figure 5.8 les différents cycles d'aimantations expérimentaux de l'échantillon de composition $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ ainsi que les cycles simulés que nous

avons ajusté. On voit que ces dernières reproduisent l'essentiel des caractéristiques observées sur les données expérimentales, ce qui appuie la validité du modèle.

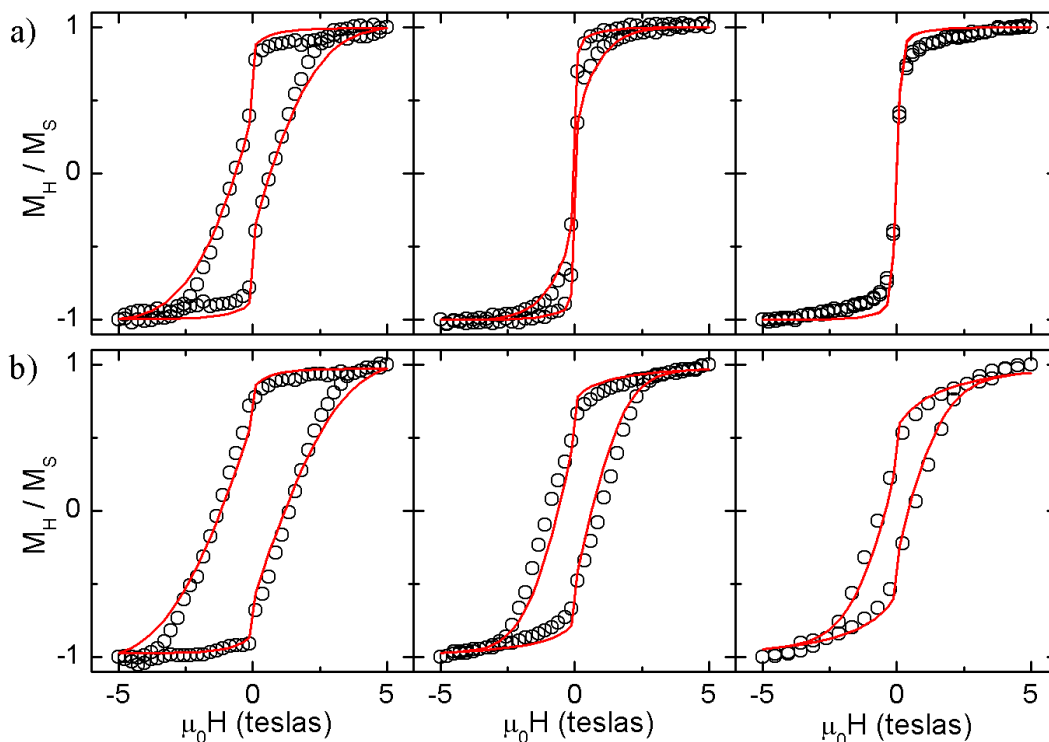


FIGURE 5.8 – Ajustements des cycles d'aimantation expérimentaux de la figure 5.4 pour des nanostructures $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ ($\theta = 0,30$ MC). Les paramètres utilisés sont $N_m = 450$, $\overline{K} = 0,15$ meV et $\sigma_K = 0,14$ meV. (a) Pour une direction du champ appliqué normale à la surface $\text{Au}(111)$ ($\alpha = 0^\circ$) et différentes températures (de gauche à droite) : $T = 20$ K, $T = 50$ K et $T = 100$ K. (b) Pour une température de 10 K et différentes directions du champ (de gauche à droite) : $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = 40^\circ$ et $\alpha = 60^\circ$.

La figure 5.9 montre des courbes $M(H)$ pour les quatre échantillons (Co pur, $\text{Co}_{84}\text{Pt}_{16}$, $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ et $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$) réalisés à 10 K avec le champ perpendiculaire à la surface. On observe qu'à cette température un champ de 5 teslas n'est pas suffisant pour saturer les îlots de cobalt pur alors qu'une zone réversible est observée pour les trois autres échantillons. On observe également une diminution du champ coercitif avec l'enrichissement en platine des îlots, celui-ci devenant quasiment nul pour l'échantillon de composition $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$.

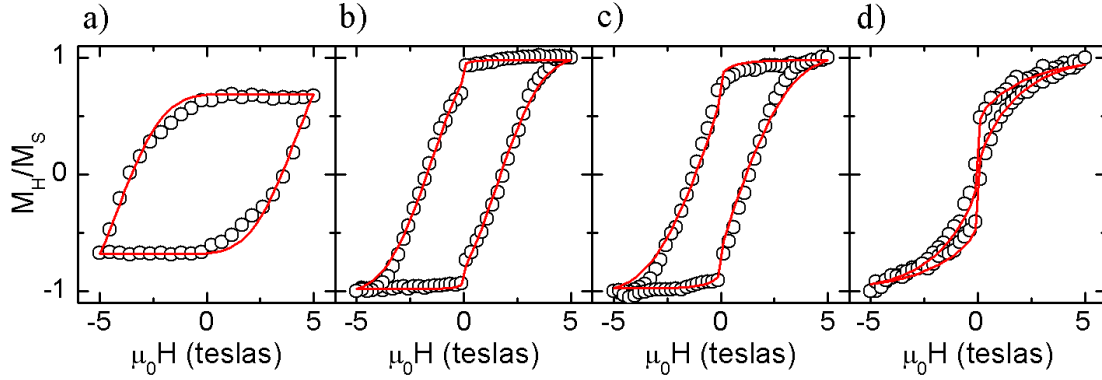


FIGURE 5.9 – Cycles d’aimantations expérimentaux (cercles) et leur ajustement (courbe) à 10 K et pour un champ appliqué perpendiculairement à la surface, pour différentes compositions : (a) Cobalt pur (b) $Co_{84}Pt_{16}$ (c) $Co_{81}Pt_{19}$ (d) $Co_{58}Pt_{42}$.

5.5 Discussion des résultats

L’ensemble des paramètres obtenus pour ajuster les différents cycles d’aimantation des quatre échantillons est présenté dans la figure 5.10.

Nous discutons dans un premier temps de la variation de N_m en fonction de la concentration en platine des îlots (voir fig. 5.10.a) dans la partie suivante. Nous reviendrons ensuite sur l’évolution de la distribution d’anisotropie en fonction de la composition (voir fig. 5.10.b) dans une deuxième partie.

5.5.1 Effet de percolation magnétique

Nous rappelons que N_m est le nombre d’atomes obtenu à partir des simulations de cycles d’aimantation. Cela correspond aux atomes de l’îlot prenant part dans le processus de renversement cohérent de l’aimantation. L’énergie d’anisotropie magnétique et la température de blocage sont donc proportionnelles à N_m (voir § 5.4.2). L’évolution de ce nombre en fonction de la concentration en platine ($1 - x$) est comparée au nombre moyen d’atomes de cobalt par îlot, N_{Co} , déduit à partir des images STM (fig. 5.10.a). Les échantillons ayant des taux de couverture quasiment égaux, N_{Co} suit trivialement une décroissance linéaire en fonction de la concentration en platine. N_m est proche du nombre d’atomes de cobalt estimé par STM pour les trois premiers échantillons. Ceci indique que la proportion d’atomes magnétiques évolue similairement à la concentration en cobalt des îlots. Le fait que N_{Co} soit inférieur à N_m pour ces trois compositions peut provenir d’un éventuel surseuillage des images STM (i.e. la taille « vue » des îlots est inférieure à la taille réelle) lors de la détermination des taux de couverture suivant la procédure

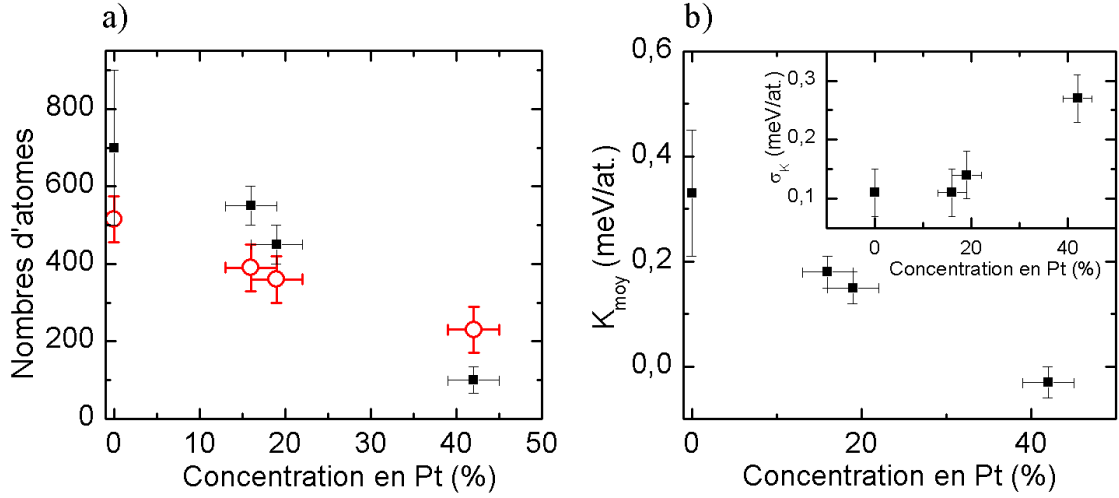


FIGURE 5.10 – Évolution des paramètres permettant l’ajustement des cycles expérimentaux en fonction de la composition des échantillons : **(a)** Nombre d’atomes « magnétiques » N_m résultant des simulations (carrés pleins). Les cercles vides indiquent le nombre d’atomes de cobalt estimé à partir des images STM. **(b)** Distributions normales de l’anisotropie décrites par leur moyenne et leur écart-type (en encart).

détaillée dans le chapitre 3.2. On peut également supposer que le platine porte un moment magnétique induit, ce qui fait que l’on sous-estime le moment magnétique par atome dans les simulations. Ce qui se traduit alors par une surestimation de N_m .

Dans le modèle de Stoner-Wohlfarth, les moments magnétiques des atomes sont supposés tourner de façon cohérente à cause de l’interaction d’échange qui les maintient alignés entre eux, mais la question de l’interaction d’échange dans un ilot bidimensionnel d’alliage n’est pas trivial. Le platine contrairement au cobalt ne possède pas de moment magnétique spontané. Néanmoins à proximité de matière ferromagnétique les atomes de platine exhibent généralement un faible moment magnétique induit [Sipr, 2008]. La question de l’échange en présence d’un atome non magnétique est encore plus délicate. Des études sur des films ultraminces ont montré que le dépôt d’une monocouche atomique d’un élément non magnétique était suffisante pour briser l’interaction d’échange directe [Hjörvarsson, 1997]. Cette dernière est en effet généralement considérée comme significative uniquement entre plus proches voisins.

Une interaction RKKY¹, moins intense, peut éventuellement se produire via

1. Interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida : Interaction d’échange entre deux moments magnétiques via les électrons des conduction (non magnétiques). A contrario de l’échange direct, l’interaction se faisant via des électrons presque libres, elle existe au delà des premiers voisins

les électrons de conduction. Si la prise en compte de cette dernière contribution est simple dans la géométrie des films ultraminces elle conduit généralement à des comportements de type « verre de spin » dans le cas de matériaux 2D ou 3D désordonnés. À des fins de simplicité, on considère dans nos expériences que l'échange est complètement coupé par les atomes de platine et qu'il est de type « ferromagnétique » ($J > 0$) uniquement pour des atomes de cobalt plus proches voisins. Il est donc nécessaire d'analyser comment les atomes de cobalt sont connectés entre eux dans les îlots en fonction de la composition.

Les atomes de cobalt et de platine arrivant sur la surface simultanément durant le codépôt, on fait l'hypothèse qu'ils sont distribués aléatoirement au sein de chaque îlot (voir fig. 5.11.a). Ceci est en accord avec les simulations KMC sur une surface homogène (voir § 1.1.3.4). Les images STM de résolution atomique présentées dans la partie 3.5 permettent également d'exclure une configuration parfaitement ordonnée. Par souci de simplicité, nous avons également considéré un arrangement aléatoire pour des îlots bicouches, bien que cela ne soit pas strictement en accord avec nos résultats de dynamique moléculaire. Lorsque la concentration en

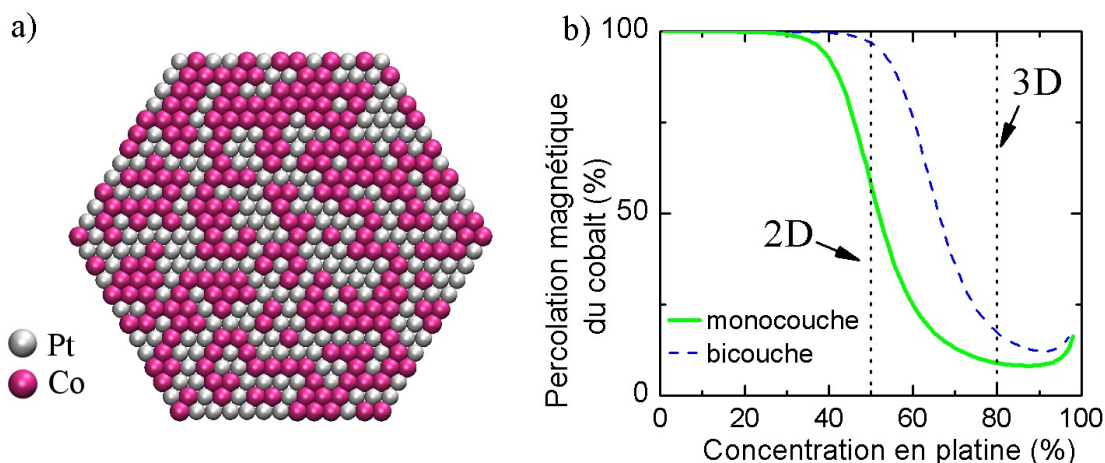


FIGURE 5.11 – (a) Îlot monocouche $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ avec 469 atomes (233 atomes de cobalt et 236 de platine) répartis aléatoirement. (b) Taux de percolation des atomes de cobalt en fonction de la composition en platine pour des îlots de configuration monocouche (469 atomes, ligne pleine) et bicouche (409 atomes dont 217 en première couche, ligne discontinue). L'ordonnée représente la proportion moyenne d'atomes de cobalt appartenant au plus gros agrégat de cobalt. Les cas infinis 2D et 3D sont rappelés par les droites en pointillé.

atomes de platine augmente, le nombre de liaisons Co–Co diminue. Au-delà d'une [Stöhr, 2006]. Le signe du couplage (J positif ou négatif) varie en fonction de la distance séparant les deux moments.

concentration critique, les atomes de cobalt ne sont plus connectés entre eux au premier voisin. Cette transition est connue sous le nom de *percolation magnétique* [Bergqvist, 2004]. Nous avons décidé d'appeler taux de percolation magnétique la proportion d'atomes de cobalt appartenant au plus gros agrégat de cobalt connecté par des liaisons premiers voisins. La figure 5.11.b permet de déterminer le seuil auquel se produit la percolation pour des îlots de configuration bicouche et monocouche (les îlots de composition $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ étant de morphologie ambicouche – voir figure 5.1). Pour chaque point de la courbe (résolution en x d'un pourcent) nous avons effectué des calculs sur des îlots hexagonaux de tailles comparables à celles obtenues expérimentalement (469 et 409 atomes pour les configurations respectivement monocouche et bicouche). Nous avons généré pour chaque point 10 000 configurations aléatoires de positionnement des atomes de cobalt et de platine afin d'obtenir une statistique significative.

Pour de faibles concentrations, tous les atomes de cobalt sont connectés entre eux et cette proportion vaut un. A contrario, pour de fortes concentrations en platine, les atomes de cobalt sont dispersés parmi ceux de platine et un très faible nombre sont connectés entre eux. Ce nombre n'est néanmoins statistiquement pas nul (les courbes ne touchent pas l'axe des abscisses) en raison de la taille finie de nos îlots et des simulations sur des îlots de taille plus élevée permettent de s'approcher d'une valeur nulle. On remarque également que cette proportion augmente pour des concentrations très riches en platine. Ceci s'explique par la diminution du nombre total d'atomes de cobalt.

Entre ces deux régimes limites, la variation de cette grandeur permet de déterminer le seuil de percolation des atomes de cobalt dans l'îlot. La percolation pour un îlot monocouche est centrée autour de $x_{\text{Co}} = 50\%$, ce qui est en accord avec la valeur connue pour le problème de percolation par site d'un réseau 2D hexagonal infini [Frisch, 1961]. Dans le cas de la configuration bicouche, ce seuil est atteint pour une concentration en platine plus élevée, centrée autour de $x_{\text{Co}} = 35\%$. Cette valeur est plus proche de celle attendue pour un réseau infini 3D d'empilement compact et qui vaut 20% [Gaunt, 1983]. On peut noter que ce seuil de percolation 3D correspond à la plus faible concentration en cobalt de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ en volume pour laquelle une mesure de la température de Curie est réalisable [Crangle, 1965].

Ces résultats sur la percolation peuvent expliquer la chute de N_m observée sur la figure 5.10.a. En effet les images STM montrent que les îlots sont majoritairement monocouches pour le codépôt $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ (la deuxième couche occupe environ $23 \pm 5\%$ de la totalité de la surface des îlots, voir fig. 5.1.d) et qu'ils se situent donc près du seuil de percolation. Ceci signifie que la plupart des îlots ne se comportent pas comme un macromoment unique mais comme plusieurs agrégats d'atomes de cobalt évoluant indépendamment les uns des autres. Dans cette plage de composition critique, la plupart de ces agrégats sont composés d'un faible nombre d'atomes

et possèdent donc une température de blocage très faible. Ils sont alors dans l'état superparamagnétique aux températures auxquelles ont été réalisées les expériences et la valeur maximale du champ magnétique (5 teslas) est insuffisante pour saturer leur aimantation. Au final leur contribution peut être négligée dans les mesures expérimentales et la mesure porte essentiellement sur l'agrégat constitué du nombre le plus important d'atomes.

Il est intéressant de voir comment le caractère bidimensionnel (une ou deux couches atomiques) des nanoparticules $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ a drastiquement modifié leurs propriétés en comparaison de celles rencontrées en volume, limitant l'existence d'une phase ferromagnétique stable à basse température à une plage de concentration en cobalt plus réduite qu'en massif.

5.5.2 Description de l'anisotropie par un modèle de paire

Après nous être intéressé à l'évolution du nombre d'atomes magnétiques, nous étudions dans cette partie l'évolution de la distribution d'anisotropie en fonction de la composition des îlots. La valeur moyenne \overline{K} diminue avec l'enrichissement en platine (voir fig. 5.10.b) jusqu'à devenir négatif pour l'échantillon de composition $\text{Co}_{58}\text{Pt}_{42}$ (une valeur négative de l'anisotropie uniaxiale correspondant selon notre convention à un axe difficile d'anisotropie). L'écart-type de la distribution augmente avec la composition. Cet élargissement de la distribution peut avoir pour source le nombre plus important de configurations d'îlots (et donc d'anisotropie) accessibles lors de la présence d'atomes des deux espèces. L'élargissement des distributions de taille et la présence d'îlots de morphologie ambicouche favorisent également une augmentation de l'écart-type.

L'anisotropie effective K déduite de l'analyse de nos cycles d'aimantation est généralement la somme de deux termes, $K_{\text{dip}} + K_{\text{mc}}$ (voir § 1.2.1.2). Le premier terme, l'anisotropie de forme, est la conséquence directe de l'interaction dipolaire magnétique à longue portée entre les moments magnétiques. Elle peut être déterminée numériquement connaissant la valeur et la position de tous les moments magnétiques. Nous avons supposé un moment magnétique de $1,9 \mu_B$ par atome de cobalt et nul pour les atomes de platine. Les îlots sont modélisés par des hexagones parfaits monocouche et bicouche d'alliage désordonné et n'ayant pas d'informations précises sur la distance entre premiers voisins, nous avons pris celle du cobalt, 2,51 Å, cette approximation modifiant de façon négligeable la valeur de l'anisotropie de forme. Pour chaque point calculé (tous les pourcents), la statistique a été obtenue à partir d'un nombre de configurations aléatoires identiques à celui utilisé pour l'étude de la percolation (c'est-à-dire 10 000 configurations).

Le rapport d'aspect très élevé des îlots fait que cette anisotropie² favorise une

2. La forme quadratique de cette anisotropie implique qu'elle peut toujours se réduire à une

aimantation parfaitement dans le plan (axe difficile hors plan) pour des ilots monocouches (quelque soit leur composition). Dans le cas des ilots bicouches (excepté pour des concentrations très riches en platine), l'aimantation est orientée suivant une direction faisant un angle faible avec le plan. La forme quasi-circulaire des ilots rend l'anisotropie dans le plan faible pour les deux morphologies d'ilots, ce qui permet de caractériser avec une seule constante (anisotropie uniaxiale) l'anisotropie de forme des ilots.

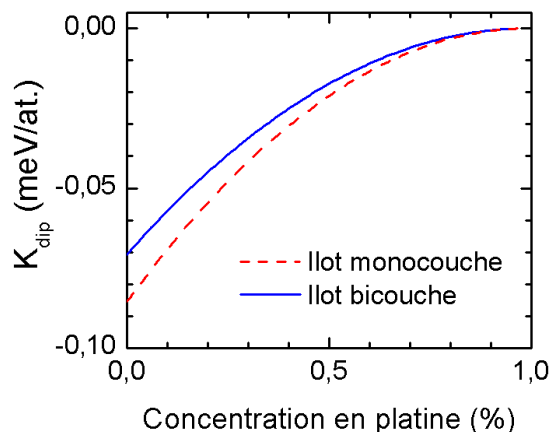


FIGURE 5.12 – Différence d'énergie due à l'anisotropie de forme entre les orientations perpendiculaire et parallèle à la surface de l'aimantation pour des ilots monocouche de 469 atomes (trait en pointillés) et bicouche de 409 atomes (trait plein).

La figure 5.12 permet de visualiser la différence d'énergie par atome entre la situation où l'aimantation est hors plan et celle où elle est dans le plan pour les morphologie monocouche et bicouche. Cette quantité décroît de façon quadratique, atteignant trivialement zéro pour un ilot composé uniquement d'atomes de platine. Ces courbes peuvent parfaitement être reproduites par l'expression analytique $K_{\text{dip}}(x) = A(\mu x)^2$ où μx est l'aimantation moyenne et le préfacteur A vaut 0.466 pour un ilot monocouche et 0.388 pour un ilot bicouche. Ces préfacteurs, proches de 1/2, peuvent se comprendre en considérant l'épaisseur atomique des ilots [Vedmedenko, 2003] et leur facteur de forme. Au final, ce terme favorise une augmentation de l'anisotropie hors plan lorsque x diminue, l'anisotropie de forme devenant de moins en moins intense.

Le second terme crucial de l'anisotropie effective est l'anisotropie magnétocristalline qui tire son origine d'une compétition entre le champ cristallin et le couplage spin-orbite. La détermination précise de cette quantité est particulièrement délicate car elle nécessite un traitement intégralement relativiste pour extraire de très expression biaxiale.

faibles valeurs, généralement inférieures au $\text{meV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. À l'heure actuelle, les méthodes *ab initio*, dans le cas de clusters supportés, sont typiquement limitées à des tailles inférieures à la centaine d'atomes pour l'étude de leurs propriétés magnétiques. Cette anisotropie est très sensible aux relaxations atomiques et ceci peut avoir une influence prépondérante sur le résultat final [Nahas, 2009].

Ayant à l'esprit cette complexité, nous avons essayé d'expliquer nos résultats expérimentaux en développant des arguments simples. En premier lieu, nous ne considérons pas les relaxations atomiques locales ayant lieu dans les nanoparticules, et considérons des îlots hexagonaux identiques à ceux utilisés pour simuler l'anisotropie de forme, de même la statistique est obtenue à partir du même nombre de configurations. On modélise l'anisotropie magnétocristalline par un modèle de paires, introduit originellement par Néel [Néel, 1954]. Ce modèle a été initialement utilisé afin de décrire l'anisotropie pour les basses dimensions (surfaces) et les alliages. Sa simplicité autorise une étude statistique de l'anisotropie de nanoparticules désordonnées d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ et permet particulièrement d'explorer l'influence de l'effet de taille [Tournus, 2008]. L'anisotropie y est supposée résulter de l'interaction entre paires de premiers voisins et dépendre uniquement de la direction de l'aimantation par rapport à la direction de la liaison entre les deux atomes :

$$e_{\text{mc}}^{ij} = -L_{ij} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \quad (5.16)$$

où \mathbf{m} est le vecteur unitaire d'aimantation et \mathbf{e}_{ij} est le vecteur unitaire correspondant à la direction de la liaison.

La valeur de L_{ij} dépend de l'espèce des deux atomes prenant part à la liaison, l'un d'eux au moins étant magnétique. Dans notre cas, nous avons a priori trois paramètres différents : L_{CoCo} , L_{CoPt} et L_{CoAu} . Comme les systèmes CoPt et CoAu sont connus pour être assez similaire en films ultraminces [Metaxas, 2007; Aign, 1998] et dans l'idée de limiter le nombre de paramètres ajustés, nous faisons l'hypothèse que L_{CoPt} est égale à L_{CoAu} . Dans la suite, nous continuons d'utiliser la notation L_{CoAu} pour clarifier la formulation mais utilisons la même valeur que pour L_{CoPt} dans les applications numériques.

Comme il est d'usage pour de tels modèles phénoménologiques, ces paramètres doivent être ajustés sur des valeurs connues avant de les utiliser pour un système inconnu. Ils peuvent être extraits par exemple de la valeur expérimentale de la MAE dans la phase ordonnée $L1_0$ de l'alliage $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$. La constante d'anisotropie volumique peut être calculée en sommant sur l'ensemble des liaisons contenues dans une cellule unitaire CFC, ce qui donne : $K_V^{L1_0} = -2(L_{\text{CoCo}} - 2L_{\text{CoPt}})/V_{\text{cellule}}$. Pour une constante d'anisotropie volumique valant $5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ et une distance entre premiers voisins de $2,71 \text{ \AA}$, il vient :

$$2L_{\text{CoPt}} - L_{\text{CoCo}} = 0,88 \text{ meV} \quad (5.17)$$

Nous utilisons également nos propres données expérimentales (les valeurs d'anisotropie effective) pour des îlots de cobalt pur, pour lesquels il vient :

$$K - K_{\text{dip}} = \frac{3}{2} (L_{\text{CoAu}} - L_{\text{CoCo}}) = 0,4 \text{ meV} \quad (5.18)$$

Ces deux équations donnent $L_{\text{CoCo}} = 0,35 \text{ meV}$ et $L_{\text{CoPt}} = L_{\text{CoAu}} = 0,61 \text{ meV}$. Comme il est connu que ce modèle ne permet pas de reproduire quantitativement l'anisotropie, nous nous intéressons ici uniquement aux tendances qu'il permet de dégager. On trouve ainsi que $L_{\text{CoPt}} > L_{\text{CoCo}}$, ce qui paraît assez intuitif et signifie que l'aimantation s'aligne plus préférentiellement suivant une liaison Co–Pt que Co–Co. Ceci est en accord avec le fait que le système (Co,Pt) possède toujours un axe facile perpendiculaire aux liaisons Co–Pt (dans les films ultraminces comme dans la phase volumique L1₀).

Disposant de ces paramètres, nous calculons désormais l'anisotropie magnéto-cristalline dans un îlot désordonné. Celle-ci est la somme sur l'ensemble des liaisons impliquant au moins un atome appartenant à l'îlot :

$$E_{\text{mc}} = \sum_{i \neq j} -L_{ij} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \quad (5.19)$$

Cette sommation donne une forme quadratique qui peut être diagonalisée :

$$E_{\text{mc}}/V = \lambda_1 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_1)^2 + \lambda_2 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_2)^2 + \lambda_3 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_3)^2 \quad (5.20)$$

où les λ_i correspondent aux valeurs propres classées par ordre croissant et les \mathbf{e}_i aux vecteurs propres associés. Cette expression peut s'écrire sous une forme biaxiale en utilisant la relation $m^2 = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_1)^2 + (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_2)^2 + (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_3)^2 = 1$:

$$E_{\text{mc}}/V = -K_{\text{facile}} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_{\text{facile}})^2 + K_{\text{difficile}} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_{\text{difficile}})^2 + K_0 \quad (5.21)$$

où les vecteurs $\mathbf{e}_{\text{facile}}$ et $\mathbf{e}_{\text{difficile}}$ indiquent respectivement la direction de l'axe facile et de l'axe difficile. Et les constantes d'anisotropie sont positives et définies comme $K_{\text{facile}} = (\lambda_2 - \lambda_1)$, $K_{\text{difficile}} = (\lambda_3 - \lambda_1)$ et K_0 est définie de manière à ce que l'énergie d'anisotropie soit nulle lorsque l'aimantation est alignée suivant l'axe facile.

Ayant fait l'hypothèse que les deux espèces chimiques sont aléatoirement distribuées, nous pouvons déterminer K_{facile} et $K_{\text{difficile}}$ en fonction de la composition des îlots. Dans notre cas précis, deux situations différentes peuvent être distinguées. Lorsque $\mathbf{e}_{\text{facile}}$ est perpendiculaire au plan de l'îlot, K_{facile} correspond à la valeur de l'anisotropie hors plan et $K_{\text{difficile}}$ mesure l'anisotropie résiduelle dans le plan (voir fig. 5.13.a). A contrario, si $\mathbf{e}_{\text{difficile}}$ est perpendiculaire au plan, on est alors en présence d'un axe difficile perpendiculaire au plan et K_{facile} correspond à l'anisotropie résiduelle dans le plan (voir fig. 5.13.c).

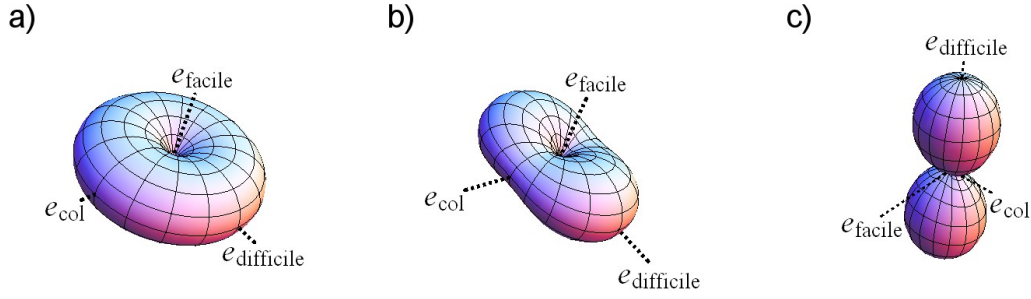


FIGURE 5.13 – Représentations de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline d'un îlot monocouche de 469 atomes (voir fig. 5.14.a) en fonction de l'orientation de l'aimantation, en prenant les valeurs de L_{CoCo} et L_{CoPt} déterminées par les équations (5.17) et (5.18). Les vecteurs \mathbf{e}_{facile} et $\mathbf{e}_{difficile}$ correspondent aux deux axes d'anisotropie définis dans le corps du texte. Le vecteur \mathbf{e}_{col} correspond à la barrière d'énergie minimale à franchir pour passer d'une direction facile de l'aimantation à celle qui lui est diamétralement opposée. (a) Îlot de cobalt pur ($K_{facile} = 200$ meV et $K_{difficile}$ nulle). (b) Îlot de composition $Co_{65}Pt_{35}$ ($K_{facile} = 10,6$ meV et $K_{difficile} = 6,2$ meV) (c) Îlot de composition $Co_{17}Pt_{83}$ ($K_{facile} = 6,1$ meV et $K_{difficile} = 44,7$ meV).

La figure 5.14 montre les résultats obtenus pour les configurations monocouche et bicouche. Les constantes K_{facile} et $-K_{difficile}$ sont représentées sur la figure 5.14.a (resp. 5.14.b) pour un îlot monocouche (resp. bicouche) et les figures 5.14.c et d montrent l'évolution de l'orientation des deux axes d'anisotropie. On constate que suivant la plage de composition, l'une des deux constantes d'anisotropie est négligeable par rapport à l'autre et que le changement d'orientation des axes facile et difficile s'opère pour la même composition. Nous considérons par la suite que l'anisotropie est uniaxiale d'axe d'anisotropie normal au plan, avec une valeur positive de la constante d'anisotropie correspondant à une configuration axe facile/plan difficile et une valeur négative à une configuration axe difficile/plan facile. L'anisotropie par atome d'îlots bicouches de cobalt pur est plus faible que celle d'îlots monocouches car l'anisotropie de la seconde couche est quasiment nulle dans ce modèle, divisant par deux l'anisotropie par atome. La constante d'anisotropie uniaxiale des îlots bicouches reste néanmoins positive pour des compositions plus riches en platine (43 % contre 34 % la configuration monocouche). Ceci est dû à la présence d'une deuxième couche qui permet des liaisons *interplans* Co–Pt, ce qui n'est pas possible dans des îlots monocouches. Dans ces derniers, la présence d'un atome de platine se traduit toujours par l'apparition de liaisons CoCo–Pt *intra-plans* et par la suppression des liaisons *interplans* que faisait l'atome de cobalt avec le substrat d'or. Les deux courbes présentent un comportement quadratique avec

une décroissance en fonction de $1 - x$ jusqu'à ce que la concentration en platine atteigne environ 67 % et 73 % pour les cas monocouche et bicouche respectivement. Il faut garder à l'esprit que dans le cadre de la percolation magnétique discutée précédemment, l'anisotropie par atome n'a plus de signification pour $x \lesssim 0,5$ pour le cas monocouche et $x \lesssim 0,7$ dans le cas bicouche.

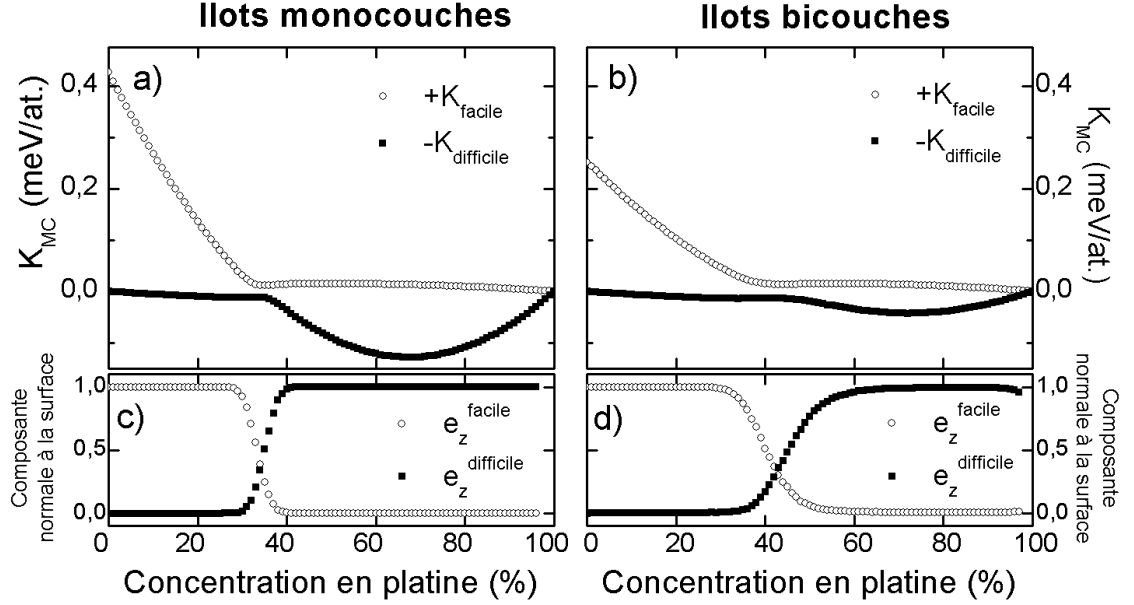


FIGURE 5.14 – Évaluation de l'anisotropie magnétocristalline d'après le modèle de paires avec $L_{CoCo} = 0,35$ meV et $L_{CoPt} = L_{CoAu} = 0,61$ meV pour des ilots monocouches (a) et bicouches (b). Composante suivant l'axe perpendiculaire au plan des axes facile et difficile d'anisotropie pour les ilots monocouches (c) et bicouches (d).

La simplicité de ce modèle d'anisotropie nous permet de trouver une expression analytique de l'anisotropie pour des ilots d'alliage binaire en fonction de la composition. En effet, la sommation des liaisons formées par les atomes de deux plans notés p et q peut être divisée en deux parties : les liaisons intraplans (entre 2 atomes d'un même plan) et d'autre part les liaisons interplans (entre 2 atomes appartenant à chacun des plans). L'utilisation d'une approche de champ moyen permet de calculer la proportion des différents types de liaison selon la composition des plans [Tournus, 2008]. Soit x_A^p et x_A^q les concentrations en élément A des plans p et q . Les termes L_{ij} (voir éq. (5.16)) s'expriment en fonction de la composition de l'alliage AB , respectivement pour des liaisons *intraplans* et *interplans* comme :

$$L_{p,p} = (x_A^p)^2 L_{AA} + 2x_A^p(1 - x_A^p)L_{AB} + (1 - x_A^p)^2 L_{BB} \quad (5.22a)$$

$$L_{p,q} = x_A^p x_A^q L_{AA} + [x_A^p(1 - x_A^q) + x_A^q(1 - x_A^p)]L_{AB} + (1 - x_A^p)(1 - x_A^q)L_{BB} \quad (5.22b)$$

Dans le cas d'un film monocouche infini d'alliage de composition $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ reposant sur une surface $\text{Au}(111)$, on note 1 le film d'alliage, 0 le substrat, x^1 la concentration en cobalt du film et x^0 celle du substrat. On a $x^1 = x$ et $x^0 = 0$ et :

$$L_{1,1} = x^2 L_{\text{CoCo}} + 2x(1 - x)L_{\text{CoPt}} \quad (5.23a)$$

$$L_{1,0} = x L_{\text{CoPt}} \quad (5.23b)$$

La sommation sur l'ensemble des liaisons donne une énergie d'anisotropie par atome :

$$e_{\text{at}}^{\text{film mono}}(x) = -\frac{3}{2} \left[x^2 L_{\text{CoCo}} + 2x(1 - x)L_{\text{CoPt}} - x L_{\text{CoAu}} \right] (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_z)^2 \quad (5.24)$$

Pour des ilots de taille comparable à ceux que nous avons réalisés expérimentalement, le rapport entre le nombre d'atomes de périphérie sur celui des atomes de cœur est non négligeable (18 % et 29 % respectivement pour des ilots monocouches de 469 atomes et des ilots bicouches de 409 atomes). La prise en compte des effets de taille finie à travers la coordinence réduite des atomes de bord est donc nécessaire. On distingue parmi les atomes de bord, les atomes d'*arrête* (4 voisins dans le même plan) de ceux de *sommet* (3 voisins dans le plan), l'énergie d'anisotropie qui leur est associée varie donc comme indiqué dans le tableau 5.2. La prise

| Position | cœur | arrête | sommet |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|
| Terme d'anisotropie | $\frac{3}{2} (L_{p,q} - L_{p,p})$ | $\frac{3}{2} L_{p,q} - L_{p,p}$ | $\frac{3}{2} L_{p,q} - \frac{3}{4} L_{p,p}$ |

TABLE 5.2 – Valeur de l'anisotropie pour les différentes positions pouvant être occupées par un atome situé dans un ilot (couche p) reposant sur une couche q . On retrouve pour un atome situé au cœur l'expression de l'équation (5.24).

en compte des atomes de bords permet d'exprimer l'anisotropie par atome pour des ilots en fonction de leur taille. On définit n comme le « rayon » (i.e. nombre d'atomes du centre à un sommet, tous les deux inclus) de l'hexagone. On peut alors exprimer pour un ilot monocouche (ce résultat est aisément transposable pour un ilot bicouche avec $x^1 = x^2 = x$) :

$$e_{\text{at}}^{\text{ilôt mono}}(x) = -(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_z)^2 \left[(3n^2 - 9n + 7) e_{\text{at}}^{\text{cœur}} + (6n - 12) e_{\text{at}}^{\text{arrêt}} + 6 e_{\text{at}}^{\text{sommet}} \right] / (3n^2 - 3n + 1) \quad (5.25)$$

Si l'on compare les résultats donnés par l'expression analytique pour un îlot de taille fini à ceux provenant de simulation (voir fig. 5.15.a), on constate un très bon accord entre les deux courbes. Néanmoins alors que les deux modèles donnent exactement la même valeur pour des îlots de cobalt pur (et trivialement pour des îlots de platine pur, d'anisotropie nulle), on remarque un léger écart entre les deux courbes. Celui-ci, maximal aux alentours d'une concentration en platine de 70 %, est dû à l'existence d'une anisotropie non nulle dans le plan pour les îlots simulés alors que la formulation analytique de champ moyen donne une anisotropie parfaitement uniaxiale.

On vérifie (voir fig. 5.15.b) que la distribution angulaire de cette anisotropie dans le plan est effectivement uniforme sur l'ensemble des îlots simulés excepté pour des compositions très riches en un des deux éléments. En effet dans ce cas, le faible nombre d'atomes de l'espèce minoritaire présents distribue l'anisotropie suivant les axes de symétrie du réseau.

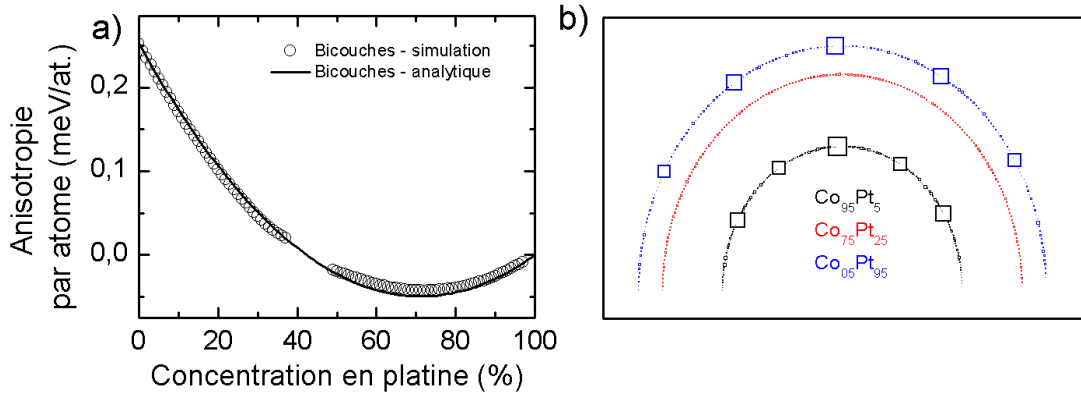


FIGURE 5.15 – **(a)** Évolution de l'anisotropie par atome en fonction de la composition pour un îlot bicouche. Comparaison de l'expression analytique avec les résultats provenant de simulation (paramètres identiques à ceux de des figure 5.14.a et b). **(b)** Distribution angulaire de l'anisotropie planaire, chaque demi-cercle indique une composition donnée et la taille relative des carrés donne la distribution angulaire.

L'expression analytique de l'anisotropie magnétocristalline peut être ajoutée à celle de l'anisotropie de forme évaluée précédemment. Ceci permet d'obtenir une expression analytique de l'anisotropie effective qui peut être comparée aux

résultats donnés par l'ajustement des cycles d'aimantation (voir fig. 5.16). L'anisotropie mesurée expérimentalement évolue suivant une tendance similaire aux formules analytiques correspondant à des îlots monocouches et bicouches de taille comparable. Néanmoins la comparaison des courbes correspondant aux deux morphologies d'îlots ne sont pas en accord avec la transition morphologique observée expérimentalement. Ceci peut notamment s'expliquer par les différentes approximations que nous avons faites ainsi que par les limites du modèle de paire à décrire l'anisotropie magnétocristalline de façon qualitative. Celui-ci est basé sur une description phénoménologique de l'anisotropie magnéto-cristalline alors qu'on a vu précédemment que cette dernière était encore à l'heure actuelle difficile à calculer par des méthodes *ab initio*.

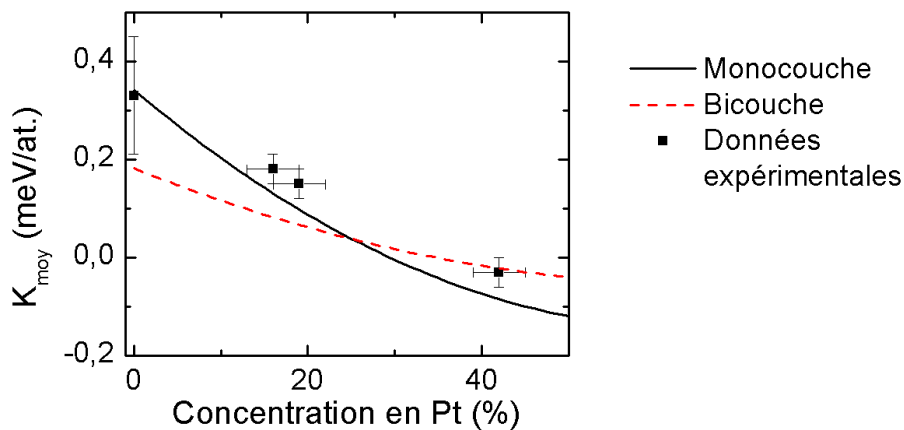


FIGURE 5.16 – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par l'ajustement des cycles d'aimantations et l'anisotropie effective $K = K_{\text{dip}} + K_{\text{mc}}$ calculée analytiquement avec $L_{\text{CoCo}} = 0,35 \text{ meV}$ et $L_{\text{CoPt}} = L_{\text{CoAu}} = 0,61 \text{ meV}$ pour des îlots monocouche de 469 atomes (trait plein) et bicouche de 409 atomes (trait en pointillés).

5.6 Conclusion

Nos mesures par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X nous ont permis d'obtenir des informations sur les moments magnétiques des atomes de cobalt et de réaliser des cycles d'hystérésis en fonction de la température et de l'angle d'application du champ. À l'aide de ces données et d'un modèle simple de retournement de l'aimantation, nous avons déterminé le nombre d'atomes moyen impliqués dans le retournement, leur anisotropie moyenne et la distribution d'anisotropie au sein de l'assemblée d'îlots. Par la comparaison avec des mesures STM, nous avons

mis en évidence le fait que le nombre d'atomes magnétiques décroît plus rapidement que le nombre d'atomes de cobalt, ce que nous avons interprété à l'aide d'un modèle de percolation magnétique. Nous avons ensuite montré que l'anisotropie moyenne par atome diminuait avec la concentration en platine, ce que nous avons expliqué via un modèle de paires comme directement lié au rapport d'aspect très anisotrope des nanostructures étudiées. Enfin la distribution d'anisotropie s'élargit avec x , ce qui peut s'interpréter via le plus grand nombre de configurations atomiques possibles dans l'alliage.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de réaliser des nanostructures épitaxiées de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ et d'étudier leur structure et leurs propriétés magnétiques. En utilisant une surface auto-organisée Au(111), nous avons montré que l'on peut obtenir une croissance organisée d'îlots de taille nanométrique pour des compositions en platine allant jusqu'à 50 %. Au delà, la qualité de l'organisation se dégrade en raison de l'insertion aléatoire d'atomes de platine dans la surface.

Nous avons également mis en évidence une modification importante de la morphologie des nanostructures en fonction de leur composition. En effet, les îlots nanométriques d'alliage présentent une morphologie ambicouche, i.e. la présence simultanée de deux couches atomiques qui semble propre aux nanostructures d'alliage. Cette morphologie ne peut pas s'expliquer par de simples considérations thermodynamiques car le cobalt et le platine ont tous les deux une énergie de surface supérieure à celle de l'or et devraient donc croître en bicouches (a fortiori l'alliage). Une étude par dynamique moléculaire nous a permis de démontrer que l'origine de cette morphologie provenait d'arguments cinétiques. En effet, le cobalt qui présente un désaccord de paramètre de maille important avec l'or, peut monter en deuxième couche via une faible énergie d'activation. Au contraire, le platine, en bonne pseudomorphie avec le substrat, monte difficilement en deuxième couche. Ainsi, malgré la forte enthalpie de mélange du système (Co,Pt), nous avons montré que ces mécanismes cinétiques donnent lieu à une démixtion partielle au sein des nanostructures, avec un enrichissement en cobalt des plans supérieurs. Nous avons ensuite étudié les propriétés magnétiques de ces îlots par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Nous avons notamment ajusté les cycles d'hystérésis en fonction de la température et de l'angle d'application du champ pour déterminer l'anisotropie magnétique des îlots.

Nous avons montré que celle-ci baissait avec la concentration en platine, jusqu'à quasiment s'annuler pour une composition équi-atomique. Nous avons interprété ce résultat via un modèle phénoménologique de paires qui montre que le rapport d'aspect très anisotrope des nanostructures (un ou deux plans atomiques) est à l'origine de cette variation.

Ce travail laisse bien évidemment suite à un certain nombre de perspectives.

Il serait, par exemple, important de confirmer expérimentalement la prédiction de démixtion partielle au sein des ilots. Nos efforts pour obtenir ce résultat par microscopie à effet tunnel n'ont pas abouti et nous pensons que des techniques de spectroscopie des rayons X pourraient être plus adaptées. La transition ordre-désordre dans les nanostructures n'a pas pu être étudiée car les recuits au dessus de 400 K donnent lieu à un murissement des ilots et une insertion du platine dans l'or. Nous pensons donc qu'il faudrait utiliser un substrat réfractaire (Ru, W,...) pour étudier spécifiquement cette problématique. En ce qui concerne le magnétisme, il serait intéressant d'avoir accès à la polarisation induite sur le platine. Par ailleurs, nos résultats et interprétations ont nécessité un certain nombre d'approximations qu'il est difficile de valider a posteriori. Des mesures magnétiques sur particule unique parfaitement caractérisée structurellement permettraient d'aller au-delà de ces modèles et de mieux comprendre l'influence de la configuration atomique sur le magnétisme.

Annexe A

Procédures d'analyse des images STM de codépôts $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

A.1 Mise à plat

La remise à plat des images est faite à l'aide du logiciel WSxM¹ [Horcas, 2007]. Nous avons utilisé principalement la fonction **Flatten->Using Path** avec l'option « **Substract Type : Line** » pour remettre à plat les images de nos dépôts et codépôts. Signalons que cette fonction, bien qu'effectuant une remise à plat performante dans la plupart des cas, a tendance à aplanir également les corrugations de la reconstruction et donc à intégrer celles-ci dans la remise à plat. Si le taux de couverture et/ou la composition rend le traçage de chemins sur le substrat nu impossible ou que l'on souhaite altérer le moins possible le relief de la reconstruction, d'autres procédures sont souhaitables. Nous avons utilisé dans ces cas précis les fonction **Plane** ou **Local Plane**.

A.2 Seuillage

Le seuillage des images peut être également réalisés sous WSxM à l'aide de la fonction **Flooding**, mais celle-ci ne permet pas de prendre en compte de façon satisfaisante le problème de la convolution de la deuxième couche (voir § 3.2.1). Il est préférable d'exporter les images remises à plat dans le logiciel **ImageTool**² où l'on peut effectuer un **Manual Threshold** après avoir converti les images en échelle de gris. On veille lors de la détermination des seuils à rogner au maximum chaque couche (jusqu'à l'apparition de « dentelle » en bord d'ilot) afin de réduire l'influence

1. <http://www.nanotec.es/products/wsxm/index.php>
2. <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>

de la convolution.

A.3 Suppression des couronnes

La correction des artefacts dûs à la convolution se fait en important les images noir et blanc obtenues par seuillage dans le logiciel **ImageJ**³. On utilise à cette fin la fonction **Noise->Remove Outliers** qui a pour effet d'inverser la couleur d'un pixel si les pixels environnants compris dans un cercle de rayon que l'on fixe sont de l'autre couleur. On peut ainsi enlever une partie de la 1^{re} couche due à la convolution des parois de la 2^e (voir fig 3.4.c et d). Une fois ce traitement effectué, on peut évaluer l'aire occupée par chaque couche en ré-important sous **ImageTool** les images traitées et en utilisant la fonction **Count black/white pixels**.

3. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

Bibliographie

- [Aign, 1998] T. Aign, P. Meyer, S. Lemerle, J. P. Jamet, J. Ferré, V. Mathet, C. Chappert, J. Gierak, C. Vieu, F. Rousseaux, H. Launois, et H. Bernas. *Magnetization reversal in arrays of perpendicularly magnetized ultrathin dots coupled by dipolar interaction*. Phys. Rev. Lett., vol. 81, no. 25, pages 5656–5659, Dec 1998. doi : 10.1103/PhysRevLett.81.5656. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.5656>. Cité p. 111
- [Alloyeau, 2009] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy, et A. Loiseau. *Size and shape effects on the order-disorder phase transition in CoPt nanoparticles*. Nat Mater, vol. 8, no. 12, pages 940–946, Décembre 2009. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2574>. Cité pp. 13, 14, et 15
- [Barth, 1990] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, et R. J. Behm. *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. Phys. Rev. B, vol. 42, no. 15, pages 9307–9318, Nov 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.9307. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v42/p9307>. Cité pp. 21, 26, et 92
- [Bauer, 1958] E. Bauer. *Phenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I*. Zeitschrift für Kristallographie, vol. 110, no. 1-6, pages 372–394, Janvier 1958. doi : 10.1524/zkri.1958.110.1-6.372. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1958.110.1-6.372>. Cité p. 16
- [Bergqvist, 2004] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Korzhavyi, et I. Turek. *Magnetic percolation in diluted magnetic semiconductors*. Phys. Rev. Lett., vol. 93, no. 13, page 137202, Sep 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.93.137202. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.137202>. Cité p. 108
- [Billas, 1994] I. M. Billas, A. Chatelain, et W. A. de Heer. *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*. Science, vol. 265,

- no. 5179, pages 1682–1684, 1994. doi : 10.1126/science.265.5179.1682. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/265/5179/1682>. Cité p. 39
- [Binnig, 1982] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel. *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., vol. 49, no. 1, pages 57–61, Juillet 1982. doi : 10.1103/PhysRevLett.49.57. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>. Cité p. 49
- [Bitzek, 2006] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gahler, M. Moseler, et P. Gumbsch. *Structural relaxation made simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, no. 17, page 170201, Octobre 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.170201. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v97/e170201>. Cité p. 82
- [Bode, 2002] M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, et R. Wiesendanger. *Spin-resolved spectro-microscopy of magnetic nanowire arrays*. Surface Science, vol. 514, no. 1-3, pages 135 – 144, 2002. doi : 10.1016/S0039-6028(02)01619-9. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-45KSX28-5/2/4311dd9e116c9085c99921d3925acd33>. Cité p. 52
- [Bott, 1996] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely, et G. Comsa. *New approach for determination of diffusion parameters of adatoms*. Phys. Rev. Lett., vol. 76, no. 8, pages 1304–1307, Février 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.76.1304. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.1304>. Cité p. 29
- [Brune, 1998] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, et K. Kern. *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*. Nature, vol. 394, no. 6692, pages 451–453, Juillet 1998. doi : 10.1038/28804. <http://dx.doi.org/10.1038/28804>. Cité p. 25
- [Brune, 1999] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, et K. Kern. *Measuring surface diffusion from nucleation island densities*. Phys. Rev. B, vol. 60, no. 8, pages 5991–6006, Août 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.60.5991. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.5991>. Cité p. 20
- [Bruno, 1989] P. Bruno. *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers*. Phys. Rev. B, vol. 39, no. 1, pages 865–868, Janvier 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.39.865. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.865>. Cité pp. 40, 54, et 94

- [Buffat, 1976] P. Buffat et J.-P. Borel. *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A, vol. 13, no. 6, pages 2287–2298, Jun 1976. doi : 10.1103/PhysRevA.13.2287. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.13.2287>. Cité p. 15
- [Bulou, 2002] H. Bulou et C. Goyhenex. *Local strain analysis of the herringbone reconstruction of Au(111) through atomistic simulations*. Phys. Rev. B, vol. 65, no. 4, pages 045407–, Janvier 2002. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v65/e045407>. Cité p. 74
- [Bulou, 2006] H. Bulou et J.-P. Bucher. *Long range substrate mediated mass transport on metal surfaces induced by adatom clusters*. Physical Review Letters, vol. 96, no. 7, page 076102, 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.076102. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v96/e076102>. Cité p. 78
- [Carra, 1993] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, et X. Wang. *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. Phys. Rev. Lett., vol. 70, no. 5, pages 694–697, Feb 1993. doi : 10.1103/PhysRevLett.70.694. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v70/p694>. Cité p. 57
- [Casari, 2009] C. S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni, et C. E. Bottani. *Direct observation of the basic mechanisms of Pd island nucleation on Au(111)*. Phys. Rev. B, vol. 79, no. 19, page 195402, Mai 2009. doi : 10.1103/PhysRevB.79.195402. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195402>. Cité pp. 21 et 26
- [Castro, 1990] T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, et R. P. Andres. *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters*. Phys. Rev. B, vol. 42, no. 13, pages 8548–8556, Nov 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.8548. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.8548>. Cité p. 15
- [Chado, 2004a] I. Chado, C. Goyhenex, H. Bulou, et J. P. Bucher. *Cluster critical size effect during growth on a heterogeneous surface*. Phys. Rev. B, vol. 69, no. 8, page 085413, Février 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.69.085413. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e085413>. Cité pp. 22 et 81
- [Chado, 2004b] I. Chado, C. Goyhenex, H. Bulou, et J. P. Bucher. *Evolution of the morphology of small Co clusters grown on Au(111)*. Applied Surface Science, vol. 226, no. 1-3, pages 178–184, Mars 2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4BBVXC8-2/2/6aef0024365f783f9e707b6cd07d0d07>. Cité pp. 26 et 83

- [Chambliss, 1991] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, et S. Chiang. *Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations*. Phys. Rev. Lett., vol. 66, no. 13, pages 1721–1724, Apr 1991. doi : 10.1103/PhysRevLett.66.1721. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v66/p1721>. Cité pp. 21 et 26
- [Chantrell, 1994] R. W. Chantrell, A. Lyberatos, M. El-Hilo, et K. O’Grady. *Models of slow relaxation in particulate and thin film materials (invited)*. Journal of Applied Physics, vol. 76, no. 10, pages 6407–6412, 1994. doi : 10.1063/1.358281. <http://link.aip.org/link/?JAP/76/6407/1>. Cité p. 101
- [Chen, 1995] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, et F. Sette. *Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt*. Phys. Rev. Lett., vol. 75, no. 1, pages 152–155, Jul 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.152. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v75/p152>. Cité pp. 55, 58, et 94
- [Crangle, 1965] J. Crangle et W. R. Scott. *Dilute ferromagnetic alloys*. Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 3, pages 921–928, 1965. doi : 10.1063/1.1714264. <http://link.aip.org/link/?JAP/36/921/1>. Cité p. 108
- [Crommie, 1993] M. F. Crommie, C. P. Lutz, et D. M. Eigler. *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*. Science, vol. 262, no. 5131, pages 218–220, Octobre 1993. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/262/5131/218>. Cité p. 52
- [Dahmani, 1985] C. Dahmani, M. Cadeville, et V. Pierron-Bohnes. *Temperature dependences of atomic order relaxations in Ni—Pt and Co—Pt alloys*. Acta Metallurgica, vol. 33, no. 3, pages 369–377, Mars 1985. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7598-48GX8JX-DG/2/4c9e6df88ee18b17db3ae83e13fc1e17>. Cité p. 10
- [Dannenberg, 2009] A. Dannenberg, M. E. Gruner, A. Hucht, et P. Entel. *Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies*. Phys. Rev. B, vol. 80, no. 24, page 245438, Dec 2009. doi : 10.1103/PhysRevB.80.245438. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.245438>. Cité p. 15
- [Davis, 2000] J. R. Davis, éditeur. Nickel, cobalt, and their alloys, chapitre Phase diagrams of binary and ternary cobalt systems, page 356. ASM International, 2000. Cité p. 8

- [Dietz, 1981] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, et R. E. Smalley. *Laser production of supersonic metal cluster beams*. The Journal of Chemical Physics, vol. 74, no. 11, pages 6511–6512, 1981. doi : 10.1063/1.440991. <http://link.aip.org/link/?JCP/74/6511/1>. Cité p. 12
- [Donner, 2009] K. Donner et P. Jakob. *Structural properties and site specific interactions of Pt with the graphene/Ru(0001) moiré overlayer*. The Journal of Chemical Physics, vol. 131, no. 16, page 164701, 2009. doi : 10.1063/1.3246166. <http://link.aip.org/link/?JCP/131/164701/1>. Cité p. 23
- [Dürr, 1997] H. A. Dürr, G. Y. Guo, G. van der Laan, J. Lee, G. Lauhoff, et J. A. Bland. *Element-specific magnetic anisotropy determined by transverse magnetic circular X-ray dichroism*. Science, vol. 277, no. 5323, pages 213–215, 1997. doi : 10.1126/science.277.5323.213. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/277/5323/213>. Cité p. 95
- [Dürr, 1999] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, et F. U. Hillebrecht. *Spin and orbital magnetization in self-assembled Co clusters on Au(111)*. Phys. Rev. B, vol. 59, no. 2, pages R701–R704, jan 1999. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.R701>. Cité p. 54
- [Ducastelle, 1970] F. Ducastelle. *Modules élastiques des métaux de transition*. J. Phys. France, vol. 31, no. 11-12, pages 1055–1062, 1970. <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019700031011-120105500>. Cité p. 79
- [Einax, 2007] M. Einax, S. Ziehm, W. Dieterich, et P. Maass. *Scaling of island densities in submonolayer growth of binary alloys*. Physical Review Letters, vol. 99, no. 1, page 016106, 2007. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.016106. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v99/e016106>. Cité pp. 28 et 29
- [Einstein, 1905] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, vol. 322, no. 8, pages 549–560, 1905. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053220806>. Cité p. 18
- [Erbudak, 1997] M. Erbudak, E. Wetli, M. Hochstrasser, D. Pescia, et D. D. Vvedensky. *Surface phase transitions during martensitic transformations of single-crystal Co*. Phys. Rev. Lett., vol. 79, no. 10, pages 1893–1896, Sep 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.79.1893. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.1893>. Cité p. 8

- [Eriksson, 1990] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, et M. S. S. Brooks. *Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni*. Phys. Rev. B, vol. 42, no. 4, pages 2707–2710, Aug 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.2707. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.2707>. Cité p. 36
- [Eriksson, 2000] O. Eriksson et J. Wills. *First principles theory of magneto-crystalline anisotropy*. In H. Dreyssé, éditeur, Electronic Structure and Physical Properties of Solids, volume 535 of *Lecture Notes in Physics*, pages 247–285. Springer Berlin / Heidelberg, 2000. doi : 10.1007/3-540-46437-9_7. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-46437-9_7. Cité p. 39
- [Ferrando, 1996] R. Ferrando et G. Tréglia. *High-temperature study of the Schwoebel effect in Au(111)*. Phys. Rev. Lett., vol. 76, no. 12, pages 2109–2112, Mar 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.76.2109. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.2109>. Cité p. 87
- [Fischer, 1998] B. Fischer. *Nucleation and growth in metal-on-metal epitaxy : the influence of strain and surface reconstruction*. Thèse de doctorat, EPFL, 1998. <http://library.epfl.ch/theses/?nr=1773>. Cité p. 19
- [Frisch, 1961] H. L. Frisch, E. Sonnenblick, V. A. Vyssotsky, et J. M. Hammersley. *Critical percolation probabilities (site problem)*. Phys. Rev., vol. 124, no. 4, pages 1021–1022, Nov 1961. doi : 10.1103/PhysRev.124.1021. <http://link.aps.org/abstract/PR/v124/p1021>. Cité p. 108
- [Gambardella, 2002] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, et C. Carbone. *Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains*. Nature, vol. 416, no. 6878, pages 301–304, Mars 2002. <http://dx.doi.org/10.1038/416301a>. Cité p. 54
- [Gambardella, 2003] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, et H. Brune. *Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles*. Science, vol. 300, no. 5622, pages 1130–1133, 2003. doi : 10.1126/science.1082857. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/300/5622/1130>. Cité pp. 41, 53, 59, et 99
- [Gaunt, 1983] D. S. Gaunt et M. F. Sykes. *Series study of random percolation in three dimensions*. Journal of Physics A : Mathematical and General, vol. 16, no. 4, page 783, 1983. <http://stacks.iop.org/0305-4470/16/i=4/a=016>. Cité p. 108

- [Giubileo, 2001] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D. X. Thanh, J. Klein, S. Miraglia, D. Fruchart, J. Marcus, et P. Monod. *Two-gap state density in MgB₂ : a true bulk property or a proximity effect?* Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 17, pages 177008–, Octobre 2001. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.177008. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.177008>. Cité p. 52
- [Goyhenex, 2006] C. Goyhenex. *Adatom and dimer migration in heteroepitaxy : Co/Pt(111)*. Surface Science, vol. 600, no. 1, pages 15–22, Janvier 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4HHX29V-2/2/b9b94ab8311e1e75d1261e76cf893884>. Cité p. 29
- [Grange, 2000] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, et A. Rogalev. *Experimental and theoretical x-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of Co₅₀Pt₅₀ thin films*. Phys. Rev. B, vol. 62, no. 2, pages 1157–1166, Juillet 2000. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v62/p1157>. Cité p. 42
- [Grolier, 1994] V. Grolier. *Propriétés magnétiques statiques et dynamiques des couches ultra-minces Co/Au : étude magnéto-optique*. Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay, 1994. doi : 94PA112095. <http://cat.inist.fr/?aModelle=afficheN&cpsidt=162278>. Cité p. 99
- [Henkelman, 2000] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, et H. Jonsson. *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. The Journal of Chemical Physics, vol. 113, no. 22, pages 9901–9904, 2000. doi : 10.1063/1.1329672. <http://link.aip.org/link/?JCP/113/9901/1>. Cité p. 88
- [Hjörvarsson, 1997] B. Hjörvarsson, J. A. Dura, P. Isberg, T. Watanabe, T. J. Udovic, G. Andersson, et C. F. Majkrzak. *Reversible tuning of the magnetic exchange coupling in Fe/V (001) superlattices using hydrogen*. Phys. Rev. Lett., vol. 79, no. 5, pages 901–904, Aug 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.79.901. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.901>. Cité p. 106
- [Horcas, 2007] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, et A. M. Baro. *WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, vol. 78, no. 1, page 013705, 2007. doi : 10.1063/1.2432410. <http://link.aip.org/link/?RSI/78/013705/1>. Cité p. 121

- [Jamet, 2001] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, et A. Pérez. *Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster*. Phys. Rev. Lett., vol. 86, no. 20, pages 4676–4679, May 2001. doi : 10.1103/PhysRevLett.86.4676. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v86/p4676>. Cité pp. 38 et 103
- [Kern, 1991] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, et G. Comsa. *Long-range spatial self-organization in the adsorbate-induced restructuring of surfaces : Cu100-(2x1)O*. Phys. Rev. Lett., vol. 67, no. 7, pages 855–858, Août 1991. doi : 10.1103/PhysRevLett.67.855. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.855>. Cité p. 21
- [Koide, 2001] T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, K. Amemiya, H. Takeshita, S. Yuasa, T. Katayama, et Y. Suzuki. *Direct determination of interfacial magnetic moments with a magnetic phase transition in Co nanoclusters on Au(111)*. Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 25, page 257201, Nov 2001. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.257201. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.257201>. Cité p. 95
- [Krause, 2009] S. Krause, G. Herzog, T. Stapelfeldt, L. Berbil-Bautista, M. Bode, E. Y. Vedmedenko, et R. Wiesendanger. *Magnetization reversal of nanoscale islands : how size and shape affect the arrhenius prefactor*. Phys. Rev. Lett., vol. 103, no. 12, page 127202, Sep 2009. doi : 10.1103/PhysRevLett.103.127202. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.127202>. Cité p. 98
- [Lee, 1978] B. W. Lee, R. Alsenz, A. Ignatiev, et M. A. Van Hove. *Surface structures of the two allotropic phases of cobalt*. Phys. Rev. B, vol. 17, no. 4, pages 1510–1520, Feb 1978. doi : 10.1103/PhysRevB.17.1510. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.17.1510>. Cité p. 8
- [Lee, 1999] H. J. Lee et W. Ho. *Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope*. Science, vol. 286, no. 5445, pages 1719–1722, Novembre 1999. doi : 10.1126/science.286.5445.1719. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/286/5445/1719>. Cité p. 52
- [Leroux, 1988] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, et F. Hinz. *Comparative investigation of structural and transport properties of L10 NiPt and CoPt phases; the role of magnetism*. Journal of Physics F : Metal Physics, vol. 18, no. 9, pages 2033–2051, 1988. <http://stacks.iop.org/0305-4608/18/2033>. Cité p. 10

- [Li, 2001] S. P. Li, D. Peyrade, M. Natali, A. Lebib, Y. Chen, U. Ebels, L. D. Buda, et K. Ounadjela. *Flux closure structures in cobalt rings*. Phys. Rev. Lett., vol. 86, no. 6, pages 1102–1105, Feb 2001. doi : 10.1103/PhysRevLett.86.1102. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.1102>. Cité p. 38
- [Lundgren, 2000] E. Lundgren, B. Stanka, M. Schmid, et P. Varga. *Thin films of Co on Pt(111) : Strain relaxation and growth*. Phys. Rev. B, vol. 62, no. 4, pages 2843–2851, Juillet 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.2843. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.2843>. Cité p. 29
- [Metaxas, 2007] P. J. Metaxas, J. P. Jamet, A. Mougin, M. Cormier, J. Ferré, V. Baltz, B. Rodmacq, B. Dieny, et R. L. Stamps. *Creep and flow regimes of magnetic domain-wall motion in ultrathin Pt/Co/Pt films with perpendicular anisotropy*. Phys. Rev. Lett., vol. 99, no. 21, page 217208, Nov 2007. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.217208. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.217208>. Cité p. 111
- [Milani, 1990] P. Milani et W. A. deHeer. *Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters*. Review of Scientific Instruments, vol. 61, no. 7, pages 1835–1838, 1990. doi : 10.1063/1.1141103. <http://link.aip.org/link/?RSI/61/1835/1>. Cité p. 12
- [Mottet, 2005] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, et R. Ferrando. *Single impurity effect on the melting of nanoclusters*. Phys. Rev. Lett., vol. 95, no. 3, page 035501, Jul 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.035501. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.035501>. Cité p. 15
- [Nahas, 2009] Y. Nahas, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, G. Rodary, J. Klein, S. Rousset, H. Bulou, et C. Goyhenex. *Dominant role of the epitaxial strain in the magnetism of core-shell Co/Au self-organized nanodots*. Physical Review Letters, vol. 103, no. 6, page 067202, 2009. doi : 10.1103/PhysRevLett.103.067202. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v103/e067202>. Cité p. 111
- [Nahas, 2010] Y. Nahas, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, et S. Rousset. *Interplay between ordered growth and intermixing of Pt on patterned Au surfaces*. Surface Science, vol. 604, no. 9-10, pages 829–833, Mai 2010. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4YDC3HD-1/2/8f1b45d707c59a7387d9259473784f35>. Cité p. 26

- [N'Diaye, 2006] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, et T. Michely. *Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111)*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, no. 21, pages 215501–, Nov 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.215501. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.215501>. Cité p. 23
- [N'Diaye, 2009] A. T. N'Diaye, T. Gerber, C. Busse, J. Myslivecek, J. Coraux, et T. Michely. *A versatile fabrication method for cluster superlattices*. New Journal of Physics, vol. 11, no. 10, page 103045, 2009. <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=10/a=103045>. Cité p. 23
- [Néel, 1954] L. Néel. *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*. J. Phys. Radium, vol. 15, no. 4, pages 225–239, 1954. doi : 10.1051/jphysrad:01954001504022500. <http://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234899/en/>. Cité p. 111
- [Ohresser, 2001] P. Ohresser, N. B. Brookes, S. Padovani, F. Scheurer, et H. Bulou. *Magnetism of small Fe clusters on Au(111) studied by X-ray magnetic circular dichroism*. Phys. Rev. B, vol. 64, no. 10, page 104429, Août 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.64.104429. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.104429>. Cité pp. 58 et 94
- [Pawlow, 1909] P. Pawlow. *Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 65, pages 1–35, 1909. Cité p. 15
- [Penuelas, 2008] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, et N. Bouet. *Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles*. Surface Science, vol. 602, no. 2, pages 545 – 551, 2008. doi : DOI: 10.1016/j.susc.2007.11.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4R5DYW6-1/2/a617069f4a0c7a55439914934505a7ee>. Cité p. 14
- [Pouloupoulos, 2001] P. Pouloupoulos, F. Wilhelm, H. Wende, G. Ceballos, K. Baberschke, D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, A. Rogalev, et N. B. Brookes. *X-ray magnetic circular dichroic magnetometry on Ni/Pt multilayers*. J. Appl. Phys., vol. 89, no. 7, pages 3874–3879, Avril 2001. <http://link.aip.org/link/?JAP/89/3874/1>. Cité p. 59
- [Repain, 1999] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, et J. Lecoer. *Interaction between steps and reconstruction on Au(111)*. EPL (Europhysics Letters), vol. 47, no. 4, page 435, 1999. <http://stacks.iop.org/0295-5075/47/i=4/a=435>. Cité pp. 27 et 68

- [Repain, 2006] V. Repain, S. Rohart, Y. Girard, A. Tejada, et S. Rousset. *Building uniform and long-range ordered nanostructures on a surface by nucleation on a point defect array*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 18, no. 13, page S17, 2006. <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=13/a=S02>. Cité p. 24
- [Rohart, 2004] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Boulou, C. Goyhenex, et L. Proville. *Atomistic mechanisms for the ordered growth of Co nanodots on Au(788) : a comparison between VT-STM experiments and multi-scaled calculations*. Surface Science, vol. 559, no. 1, pages 47–62, Juin 2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4C5G5NW-5/2/eb3623a0bfe7b9bd28db19ec85ccb1c9>. Cité p. 25
- [Rohart, 2005a] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, et S. Rousset. *Site selective nucleation on surfaces : the rate equation model compared with VT-STM experiment of Co on Au(788)*. Journal of Crystal Growth, vol. 275, no. 1-2, pages e203–e209, Février 2005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ6-4DYW518-D/2/8ab08fbdbabc9ace64b8cd31e2ca2e5be>. Cité p. 24
- [Rohart, 2005b] S. Rohart. *Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines*. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris VII), 2005. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010738/fr/>. Cité p. 40
- [Rohart, 2007] S. Rohart, V. Repain, A. Thiaville, et S. Rousset. *Limits of the macrospin model in cobalt nanodots with enhanced edge magnetic anisotropy*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 76, no. 10, page 104401, 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.104401. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v76/e104401>. Cité p. 38
- [Rohart, 2010] S. Rohart, P. Campiglio, V. Repain, Y. Nahas, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, A. Thiaville, et S. Rousset. *Spin-wave-assisted thermal reversal of epitaxial perpendicular magnetic nanodots*. Phys. Rev. Lett., vol. 104, no. 13, page 137202, Mars 2010. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.137202>. Cité p. 98
- [Rose, 1983] J. H. Rose, J. R. Smith, et J. Ferrante. *Universal features of bonding in metals*. Phys. Rev. B, vol. 28, no. 4, pages 1835–1845, Août 1983. doi : 10.1103/PhysRevB.28.1835. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.1835>. Cité p. 80

- [Sanchez, 1989] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M. C. Cadeville. *Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 1, no. 2, pages 491–496, 1989. <http://stacks.iop.org/0953-8984/1/491>. Cité pp. 9 et 42
- [Sipr, 2008] O. Sipr, J. Minar, S. Mankovsky, et H. Ebert. *Influence of composition, many-body effects, spin-orbit coupling, and disorder on magnetism of Co-Pt solid-state systems*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 78, no. 14, page 144403, 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.144403. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v78/e144403>. Cité pp. 42, 43, et 106
- [Skomski, 1998] R. Skomski, H.-P. Oepen, et J. Kirschner. *Micromagnetics of ultrathin films with perpendicular magnetic anisotropy*. Phys. Rev. B, vol. 58, no. 6, pages 3223–3227, Aug 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.58.3223. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.3223>. Cité p. 98
- [Stöhr, 1995a] J. Stöhr. *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 75, pages 253–272, Décembre 1995. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGC-3THGKFF-J8/2/d5782871c9003e4e3c782057568d722e>. Cité p. 58
- [Stöhr, 1995b] J. Stöhr et H. König. *Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism*. Phys. Rev. Lett., vol. 75, no. 20, pages 3748–3751, Nov 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.3748. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.3748>. Cité p. 94
- [Stöhr, 1999] J. Stöhr. *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 200, no. 1-3, pages 470–497, Octobre 1999. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-3Y2NV45-1C/2/9b8ddfc9fbc9fdddf5139a384f9028ca>. Cité pp. 55 et 58
- [Stöhr, 2006] J. Stöhr et H. C. Siegmann. Magnetism : from fundamentals to nanoscale dynamics. Springer, 2006. Cité pp. 32, 36, et 107
- [Stoner, 1948] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth. *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 240, no. 826, pages 599–642, Mai 1948. doi : 10.1098/rsta.1948.0007. <http://rsta>.

royalsocietypublishing.org/content/240/826/599.abstract. Cité p. 97

- [Street, 1994] R. Street et S. D. Brown. *Magnetic viscosity, fluctuation fields, and activation energies*. J. Appl. Phys., vol. 76, no. 10, pages 6386–6390, 1994. doi : 10.1063/1.358275. <http://link.aip.org/link/?JAP/76/6386/1>. Cité p. 101
- [Stroscio, 1992] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. A. Dragoset, et P. N. First. *Microscopic aspects of the initial growth of metastable fcc iron on Au(111)*. J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 10, no. 4, pages 1981–1985, 1992. doi : 10.1116/1.578013. <http://link.aip.org/link/?JVA/10/1981/1>. Cité p. 21
- [Sun, 2006] S. Sun. *Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles*. Advanced Materials, vol. 18, no. 4, pages 393–403, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501464>. Cité p. 11
- [Tersoff, 1985] J. Tersoff et D. R. Hamann. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B, vol. 31, no. 2, pages 805–813, Jan 1985. doi : 10.1103/PhysRevB.31.805. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v31/p805>. Cité p. 51
- [Thiaville, 1998] A. Thiaville. *Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 182, no. 1-2, pages 5 – 18, 1998. doi : 10.1016/S0304-8853(97)01014-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-3SYPHT7-3/2/96beca826b8f9ef7459cfda82553c1cd>. Cité p. 101
- [Thole, 1992] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, et G. van der Laan. *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. Phys. Rev. Lett., vol. 68, no. 12, pages 1943–1946, Mar 1992. doi : 10.1103/PhysRevLett.68.1943. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v68/p1943>. Cité p. 57
- [Étienne du Trémolet de Lacheisserie, 1999] Étienne du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme, volume Fondements (tome I)*. EDP Sciences, 1999. <http://livres.edpsciences.org/ouvrage.php?ISBN=2-86883-463-9>. Cité pp. 33 et 38
- [Tischer, 1995] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, et O. Eriksson. *Enhancement of orbital magnetism at surfaces : Co on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett., vol. 75, no. 8, pages 1602–1605, Aug 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.

1602. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.1602>. Cité p. 40
- [Tournus, 2008] F. Tournus, S. Rohart, et V. Dupuis. *Magnetic anisotropy dispersion in CoPt nanoparticles : an evaluation using the Néel model*. Magnetics, IEEE Transactions on, vol. 44, no. 11, pages 3201–3204, Nov. 2008. doi : 10.1109/TMAG.2008.2002776. http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=4717408. Cité pp. 111 et 114
- [Tournus, 2010] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp, et V. Dupuis. *Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters*. Phys. Rev. B, vol. 81, no. 22, page 220405, Jun 2010. doi : 10.1103/PhysRevB.81.220405. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.220405>. Cité p. 12
- [Tréglia, 1988] G. Tréglia, B. Legrand, et F. Ducastelle. *Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the tight-binding ising model*. EPL (Europhysics Letters), vol. 7, no. 7, page 575, 1988. <http://stacks.iop.org/0295-5075/7/i=7/a=001>. Cité p. 80
- [Tyson, 1977] W. Tyson et W. Miller. *Surface free energies of solid metals : estimation from liquid surface tension measurements*. Surface Science, vol. 62, no. 1, pages 267–276, Janvier 1977. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46SXTV9-PR/2/459f883aece21441414e5752bd71b6ee>. Cité p. 8
- [van der Laan, 1986] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J. P. Remeika, et H. A. Dabkowska. *Experimental proof of magnetic x-ray dichroism*. Phys. Rev. B, vol. 34, no. 9, pages 6529–6531, Novembre 1986. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.6529>. Cité p. 53
- [Vedmedenko, 2003] E. Y. Vedmedenko, H. P. Oepen, et J. Kirschner. *Size-dependent magnetic properties in nanoplatelets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 256, no. 1-3, pages 237 – 242, 2003. doi : 10.1016/S0304-8853(02)00506-1. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-46YBJ1P-4/2/5b6c14d40efbca406b6a6c583b1811bd>. Cité p. 110
- [Venables, 1973] J. A. Venables. *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Philosophical Magazine, vol. 27, no. 3, pages 697–738, 1973. <http://www.informaworld.com/10.1080/14786437308219242>. Cité pp. 17 et 19

- [Venables, 1984] J. A. Venables, G. Spiller, et M. Hanbucken. *Nucleation and growth of thin films*. Reports on Progress in Physics, vol. 47, no. 4, pages 399–, 1984. <http://stacks.iop.org/0034-4885/47/i=4/a=002>. Cité p. 19
- [Venables, 1997] J. A. Venables. *Nucleation growth and pattern formation in heteroepitaxy*. Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, vol. 239, no. 1-3, pages 35–46, Mai 1997. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVG-3SPKDY6-H/2/1b1499d6ce4172e873247c23506dc219>. Cité p. 24
- [Venables, 2000] J. Venables. Introduction to surface and thin film processes. Cambrigde University Press, 2000. doi : 10.2277/0521785006. <http://www.cambridge.org/uk/catalogue/catalogue.asp?isbn=0521785006>. Cité pp. 17 et 18
- [Verlet, 1967] L. Verlet. *Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Phys. Rev., vol. 159, no. 1, page 98, Juillet 1967. <http://link.aps.org/abstract/PR/v159/p98>. Cité p. 78
- [Voigtländer, 1991b] B. Voigtländer, G. Meyer, et N. M. Amer. *Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B, vol. 44, no. 18, pages 10354–10357, Novembre 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.10354. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v44/p10354>. Cité p. 21
- [Voigtländer, 1991a] B. Voigtländer, G. Meyer, et N. M. Amer. *Epitaxial growth of Fe on Au(111) : a scanning tunneling microscopy investigation*. Surface Science, vol. 255, no. 3, pages L529 – L535, 1991. doi : 10.1016/0039-6028(91)90669-J. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46T3HTC-J3/2/6a59b967d26899e66d9f9fe3626faee0>. Cité p. 26
- [Vouille, 2004] C. Vouille, A. Thiaville, et J. Miltat. *Thermally activated switching of nanoparticles : a numerical study*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272-276, no. Supplement 1, pages E1237–E1238, Mai 2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-4BHCDTN-D/2/2511d4190ad338252d99534fe5b1d21a>. Cité p. 103
- [Weiss, 2005] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, et H. Brune. *Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice*

- of noninteracting Co nanostructures. Phys. Rev. Lett., vol. 95, no. 15, pages 157204–, Octobre 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.157204. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e157204>. Cité p. 95
- [Weller, 1995] D. Weller, J. Stéhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, et G. A. Held. *Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with X-ray magnetic circular dichroism*. Phys. Rev. Lett., vol. 75, no. 20, pages 3752–3755, Novembre 1995. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.3752>. Cité pp. 40, 54, et 95
- [Wilhelm, 2004] F. Wilhelm, M. Angelakeris, N. Jaouen, P. Pouloupoulos, E. T. Papaioannou, C. Mueller, P. Fumagalli, A. Rogalev, et N. K. Flevaris. *Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces : a direct experimental determination*. Phys. Rev. B, vol. 69, no. 22, page 220404, Juin 2004. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.220404>. Cité p. 54
- [Wöll, 1989] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, et P. H. Lippel. *Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B, vol. 39, no. 11, pages 7988–7991, Apr 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.39.7988. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.7988>. Cité p. 21
- [Wu, 1994] R. Wu et A. J. Freeman. *Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term*. Phys. Rev. Lett., vol. 73, no. 14, pages 1994–1997, Octobre 1994. doi : 10.1103/PhysRevLett.73.1994. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.1994>. Cité p. 58
- [Wyckoff, 1964] R. W. Wyckoff. Crystal structures. Wiley, 2nd edition, 1964. Cité p. 8
- [Zana, 2005] I. Zana, G. Zangari, et M. Shamsuzzoha. *Enhancing the perpendicular magnetic anisotropy of Co-Pt(P) films by epitaxial electrodeposition onto Cu(111) substrates*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 292, pages 266–280, Avril 2005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-4F2V1XJ-2/2/44058c269f1f98e4aed4ed480afd7850>. Cité p. 10